Dr. Tadeusz Mieczyński.

Eine neue Synthese von p-Aminotriarylcarbinolen und verwandten Verbindungen

Eine neue Synthese

von

p-Aminotriarylcarbinolen

und

verwandten Verbindungen.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Tadeusz Mieczyński

aus Przeciszewo (Russisch-Polen).

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

1911

Kochanym Rodzicom

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz während der Zeit vom Juli 1909 bis zum März 1911 auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hoch verehrten Lehrer für die mir erteilten Ratschläge und das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen tief gefühlten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545312_0078

EINLEITUNG.

Friedlieb Ferdinand Runge dürfte der erste gewesen sein, der einen Triphenylmethanfarbstoff unter den Händen gehabt hat. Als er im Jahre 1834 Steinkohlenöl mit Kalkmilch schüttelte und die abfiltrierte wässerige Auflösung einige Stunden kochen ließ, bildete sich in der anfangs farblosen oder gelblichen Flüssigkeit ein hochrotes Pulver (ein Kalksalz), das sich bei einigem Stehen zu Boden setzte und beim Behandeln mit Essigsäure in den freien Farbstoff, später Rosolsäure genannt, überging [1]. Man nimmt gewöhnlich an, daß diese Bildung von Rosolsäure im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gegangen ist:

$$\begin{aligned} &C_6H_4OH \\ &\diagup \\ &CH_3 + C_6H_5OH + 3.O = \\ &\quad + C_6H_4(CH_3).OH \end{aligned}$$

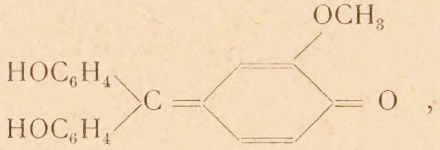
$$\begin{aligned} &C_6H_4OH \\ &\diagup \\ &C—C_6H_4OH \quad + 3\,H_2O \ . \\ &\diagdown\!\!\diagdown \\ &C_6H_3(CH_3):O \end{aligned}$$

Hiernach wäre also dem Steinkohlenteer durch das Kalkwasser Phenol und Kresol entzogen worden, deren alkalische Lösung durch den Luftsauerstoff die oben

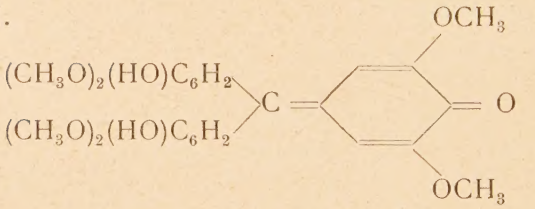
[1] Poggendorffs Annal. **31**, 70 und 77.

angedeutete Oxydation erfahren hätte. Streng bewiesen ist diese Anschauung allerdings nicht, weshalb sie gelegentlich auch Widerspruch [1] erfahren hat. In ähnlicher Weise bildet sich, wie Reichenbach [2] im Jahre 1835 zuerst beobachtet hat, ein blauer Farbstoff, das Eupitton, wenn gewisse Fraktionen des Buchenholzteers mit Barytwasser der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden. Allein es dauerte Jahrzehnte lang bis die Zusammensetzung und Konstitution der Rosolsäure wie auch des Eupittons aufgeklärt wurde. Erstere ist nach Caro und Graebe [3] als ein Anhydrid eines methylierten Trioxytriphenylcarbinols (I), letzteres nach A. W. Hofmann [4] als ein hexamethoxyliertes Analogon (II) zu betrachten.

I.



II.



Man war also hier auf ziemlich komplizierte Derivate eines Trioxy-triphenylcarbinols gestoßen. Nach

[1] O. N. Witt, Chem.-Ztg. **30**, 846 (1906).

[2] Schweigg. Journ. **68**, 1; vgl. Grätzel, Ber. **11**, 2085 (1878). Liebermann, Ber. **11**, 1104 (1878).

[3] Ber. **11**, 1119 (1878); vgl. Nietzki, Organische Farbstoffe, 5. Auflage, S. 174.

[4] Ber. **11**, 1455 (1878); **12**, 1371, 2211 (1879).

der Aufklärung ihrer Konstitution, die im einzelnen zu verfolgen hier nicht der Ort ist, wurde naturgemäß der Wunsch rege, ähnliche, aber einfacher gebaute Oxyderivate des Triphenylcarbinols zu erhalten und näher zu studieren. Das gelang zunächst im Jahre 1878 Döbner [1], welcher durch Erwärmen von Benzotrichlorid mit wasserfreiem Phenol ein p_2-Dioxy-triphenylcarbinol darstellte, das er Benzaurin nannte:

$$C_6H_5 — CCl_3 + 2\,C_6H_5OH + H_2O =$$

$$C_6H_5 — C(OH).(C_6H_4OH)_2 + 3\,HCl \quad .$$

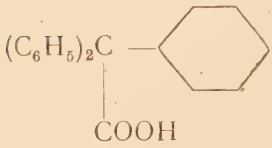
Über die Natur dieser Verbindung ist volle Aufklärung noch nicht erzielt worden.

Döbner [2] betrachtete sie anfänglich als das aurinartige Anhydrid des p_2 Dioxy-triphenylcarbinols, und diese Meinung teilten alle späteren Autoren, obwohl Döbner selbst nachher ausdrücklich darauf hingewiesen hat, daß im Benzaurin nicht das Anhydrid, sondern das Dioxycarbinol selbst vorläge [3].

Wieder vergingen Jahrzehnte, bis das einfachste Analogon des Aurincarbinols, das p-Monooxy-triphenylcarbinol, dargestellt wurde. Dies gelang im Anschluß an eine Arbeit von Bistrzycki und Nowakowski [4], welche durch Kondensation von Benzilsäure mit Phenol die p-Oxytriphenylessigsäure darzustellen gelehrt hatten:

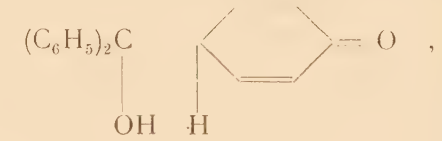
[1] Ber. **11**, 1236 (1878); vgl. Ann. der Chem. **217**, 227 (1883).
[2] Ber. **12**, 1467 (1879).
[3] Ann. **257**, 70, Anmerkung 1 (1890).
[4] Ber. **34**, 3063 (1901).

$$(C_6H_5)_2C(OH)COOH + C_6H_5OH$$

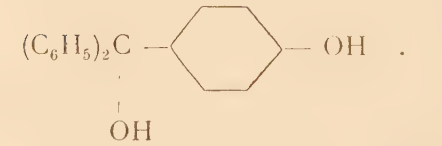


$$(C_6H_5)_2C(COOH)C_6H_4OH + H_2O \quad .$$

Wird diese Säure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so spaltet sie, wie Bistrzycki und Herbst[1] fanden, Kohlenoxyd ab. Beim Eingießen dieser Lösung in Wasser scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab, der eine chinoide Form (I) des Oxytriphenylcarbinols vorstellen dürfte[2]. Durch Lösen in verdünnter Kalilauge und Ausfällung durch eingeleitetes Kohlendioxyd geht er in eine farblose, isomere Form über, die das eigentliche benzoide p-Oxytriphenylcarbinol (II) vorzustellen scheint.

I. 

$$(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4(H)=O \quad ,$$

II. 

$$(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4OH \quad .$$

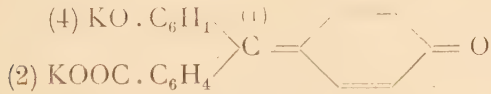
Die Form II läßt sich sehr leicht in I zurückverwandeln, z. B. durch Erwärmen mit Eisessig. Beide Formen können Wasser abspalten, I noch leichter als II, und gehen dabei in dasselbe innere Anhydrid über:

[1] Ebenda, 3073.
[2] Ber. **36,** 3567 (1903).

das Bistrzycki und Herbst [1] zuerst erhalten und Diphenylchinomethan genannt haben, während Baeyer und Villiger [2], die es unabhängig von den eben genannten Autoren bald darauf auf einem anderen Wege darstellten, es als p-Fuchson bezeichneten [3].

Das Diphenylchinomethan ist das Chromogen der Oxytriphenylcarbinolfarbstoffe. Es kann aber auch, wie Baeyer hervorgehoben hat, als die Muttersubstanz der übrigen « Triphenylmethanfarbstoffe » gelten [4].

Für die Gruppe der Phthaleïne erhellt das aus folgender Schreibweise des Phenolphthaleïnalkalis :



während die Aminotriphenylcarbinolfarbstoffe als Derivate eines Imins des p-Fuchsons aufgefaßt werden können.

Dieses Fuchsonimin ist bisher noch unbekannt. Wie das p-Fuchson ein inneres Anhydrid des p-Oxytriphenylcarbinols vorstellt, so kann das Fuchsonimin als

[1] Ber. **36,** 2335 (1903).

[2] Ber. **36,** 2792 (1903).

[3] Ber. **37,** 2856 und 3209 (1904). Weitere Bezeichnungen des gleichen Körpers sind : Diphenylmethylenchinon (Auwers nach Zincke), Diphenylchinomethid (Fries nach Jacobson), Tritanon (Hans von Liebig).

[4] Die übliche Bezeichnung « Triphenylmethanfarbstoffe » ist offenbar unkorrekt, da alle diese Körper sich vom Triphenylcarbinol ableiten. Die entsprechenden Triphenylmethanderivate sind farblos.

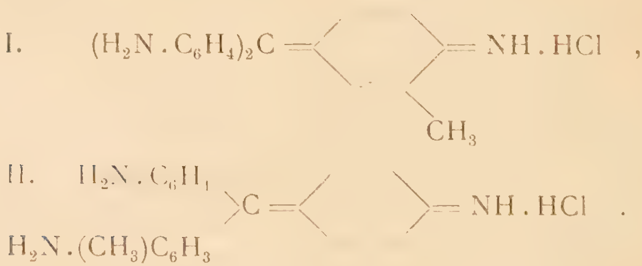
das Anhydrid eines p-Aminotriphenylcarbinols betrachtet werden, das selbst schon seit langer Zeit bekannt ist (siehe unten).

Ganz ähnlich wie in der Reihe der Oxytriphenylcarbinole hat sich die Entwicklung unseres Wissens im Gebiete der analogen Aminokörper gestaltet. Das heißt, auch hier sind es zuerst Triaminoprodukte gewesen, die dargestellt und in ihrer Konstitution erkannt wurden. Ihnen schlossen sich Diaminokörper an, und erst dann wurden Monoaminotriphenylcarbinole bekannt.

Das zuerst aufgefundene Aminoderivat des Triphenylcarbinols ist bekanntlich das Fuchsin, ein Salz eines inneren Anhydrides des p_3-Triaminodiphenyl-m-tolylcarbinols,

$$\underset{\displaystyle OH}{(H_2N\,.\,C_6H_4)_2\overset{}{C}} — C_6H_3(CH_3)NH_2 \,,$$

das im Jahre 1859 in fester Form, wenn auch noch sehr unrein, von Emanuel Verguin in Lyon dargestellt worden ist. Wie die Anhydrisierung dieses Triaminocarbinols vor sich geht, das heißt, ob unter Beteiligung des Toluidin- oder eines der Anilinreste, ist bisher noch unbekannt, mit anderen Worten: es ist noch nicht sichergestellt, ob ihm die Formel I oder II zukommt.



Das nächst niedrige Homologon dieser Verbindung, das sogenannte Parafuchsin,

wurde erst viel später (1878) von Emil und Otto Fischer dargestellt [1].

Der Entdecker des p_2-Diamino-triphenylcarbinols ist Döbner [2]. Die Verbindung führt als Salz ihres inneren Anhydrids die Bezeichnung Döbners Violett. Sie ist im Vergleich zu den Triaminoderivaten wenig studiert worden, weit mehr ihr Tetramethylabkömmling, das Malachitgrün.

Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit sind die Monoamidotriphenylcarbinole und -methane, sowie ihre Dimethylverbindungen, weshalb auf sie ein wenig näher eingegangen werden muß.

Die ortho-Verbindungen sind erst seit wenigen Jahren bekannt, und zwar erhielten das o-Aminotriphenylcarbinol v Baeyer, Villiger und Basset jun. [3] aus Anthranilsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid. Es bildet zwei weiße salzsaure Salze, von denen das eine ein halbes Molekül Krystallwasser, das zweite kein solches enthält ; auch leitet sich davon ein

[1] Ber. **11,** 196 (1878) oder Ann. der Chem. **194,** 273 (1878) ; vgl. auch Rosenstiehl, Ann. d. Chim. [5], **8,** 192 (1878).

[2] Ann. **217,** 242 (1883).

[3] Ber. **37,** 3192 (1904).

o-Aminotriphenylcarbinolchlorid ab, das gleichfalls ungefärbt zu sein scheint. Durch Reduktion von o-Aminotriphenylcarbinol mit Zinkstaub und Essigsäure gelangte man zunächst zu einem o-Acetaminotriphenylmethan, das durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure verseift wurde.

Das o-Dimethylamino-triphenylcarbinol stellten die gleichen Autoren in analoger Weise aus dem Dimethylanthranilsäuremethylester dar [1]. Das salzsaure Salz des Carbinols bildet farblose Prismen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Das entsprechende salzsaure Carbinolchlorid ist ein Syrup, der in ätherisch-salzsaurer Lösung bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit eine merkwürdige Zersetzung erleidet im Sinne der folgenden Gleichung [2]:

$$(C_6H_5)_2CCl — C_6H_4N(CH_3)_2 . HCl + H_2O =$$

$$(C_6H_5)_2CH — C_6H_4NH(CH_3) . HCl + CH_2O + HCl .$$

Das m-Aminotriphenylcarbinol synthetisierte Tschacher [3] im Jahre 1888, indem er m-Nitrobenzaldehyd mit Benzol unter Vermittlung von konzentrierter Schwefelsäure zu m-Nitrotriphenylmethan kondensierte, dieses mit der berechneten Menge Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, im Sonnenlicht bromierte und das entstandene Nitrotriphenylbrommethan mit einer Lösung von essigsaurem Kali in Eisessig in den Essigsäureester des Carbinols überführte. Dieser wurde durch Kalilauge verseift und schließlich das so gewonnene Nitrocarbinol mit Zinkstaub und Eisessig zur

[1] Ber. **37**, 3204 (1904).
[2] Vgl. Baeyer, Ann. d. Chem. **372**, 116 (1910).
[3] Ber. **21**, 190 (1888).

Aminoverbindung reduziert. Das salzsaure Salz bildet farblose Krystalle.

Das zugehörige Dimethylcarbinol stellten Baeyer und Diehl[1] aus m-Dimethylaminobenzoesäuremethylester nach der Methode von Barbier und Grignard her. Es löst sich in rauchender Salzsäure mit schwach gelber Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure farblos auf; das reine, feste Salz ist farblos.

Am besten studiert sind in dieser Gruppe die p-Körper, die wegen ihrer Beziehung zu den technisch benutzten Triphenylcarbinolfarbstoffen auch am meisten Beachtung verdienen.

Das p-Aminotriphenylmethan,

erhielten zuerst Otto Fischer und Roser[2] durch 15- bis 20-stündiges Erhitzen von Benzhydrol mit salzsaurem Anilin und Zinkchlorid auf etwa 150°. Dasselbe Methan gewannen auch Baeyer und Löhr[3] durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Benzol (nach Tschacher) und Reduktion des entstandenen p-Nitrotriphenylmethans mit Zinn und alkoholischer Salzsäure.

Um dieses Aminotriphenylmethan in das entsprechende Carbinol zu verwandeln, oxydierten Baeyer und Löhr die Acetylverbindung des Methans und verseiften das entstandene Acetylcarbinol. Von besonderer

[1] Ann. d. Chem. **354,** 175 (1907).

[2] Ann. **206,** 155 (1881); auch Ber. **13,** 674 (1888); vgl. Ber. **37,** 3898 (1904).

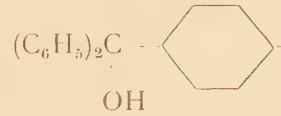
[3] Ber. **23,** 1623 (1890).

Wichtigkeit sind die Beobachtungen beider Forscher über die Salze des p-Aminotriphenylcarbinols. Sie heben hervor, daß dasselbe in freiem Zustande zwar farblos ist, aber gefärbte Salze gibt, die allerdings kein Färbevermögen besitzen. « Wahrscheinlich ist demnach die Monoamidoverbindung eine zu schwache Base, um mit der als schwache Säure fungierenden tierischen Faser ein Salz zu bilden und infolge dessen diese zu färben. Obgleich das Verhalten des p-Amidotriphenylcarbinols in dieser Beziehung vollständig der heutigen Theorie entspricht, muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß es nicht gelang, die durch die Theorie geforderte Wasserabspaltung bei der Salzbildung experimentell nachzuweisen, indem sowohl das salzsaure als auch das schwefelsaure Salz Wasser enthalten, welches unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht ausgetrieben werden kann. Dieser auffallende Umstand wird indessen erklärlich, wenn man sich daran erinnert, daß es auch Hofmann nicht gelang, alle Salze des Rosanilins von Krystallwasser zu befreien. So enthält z. B. das oxalsaure Rosanilin ein Molekül Krystallwasser, welches es durch Erwärmen oder Zersetzung der Substanz nicht verliert. Wenn man daher dieses Verhalten auch nicht als einen Beweis dafür anzusehen braucht, daß die Salze des Amidotriphenylcarbinols eine andere Konstitution besitzen wie die des Triamido-triphenylcarbinols und die ersteren in Anbetracht ihres Gefärbtseins doch als die Muttersubstanzen der Farbstoffe der Rosanilingruppe betrachten kann, so bleibt eine weitere Untersuchung über diesen Punkt im Interesse der Rosanilinfarbstoffe immerhin wünschenswert ».

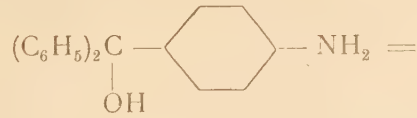
Die hier angedeutete Untersuchung haben v. Baeyer und Villiger[1] in den Jahren 1903–1904 ausgeführt.

[1] Ber. **36,** 2794 (1903); **37,** 599 (1904).

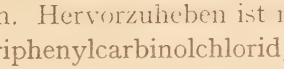
Zu diesem Zwecke stellten sie anfangs das Carbinol nach der Methode von Barbier-Grignard aus p-Aminobenzophenon und der Magnesiumverbindung des Brombenzols her, griffen dann aber doch wieder auf die vorhin angedeutete Methode von Baeyer und Löhr zurück. Auf diese Abhandlungen von Baeyer und Villiger kommen wir im experimentellen Teile noch zu sprechen; hier sei nur erwähnt, daß auch bei dieser Neuuntersuchung das salzsaure Salz des Aminotriphenylcarbinols,



in Form von hellorangefarbigen Blättchen erhalten wurde, und daß der Versuch, das Aminocarbinol durch Wasserabspaltung zum Fuchsonimin zu anhydrisieren:



insofern erfolglos blieb, als das entstandene Imin sich zu einer farblosen Verbindung dimerisierte. Diese liefert in Benzollösung mit wasserfreier Oxalsäure oder trockenem Salzsäuregas blutrot gefärbte Niederschläge, die v. Baeyer und Villiger als Salze des Fuchsonimins ansprechen. Hervorzuheben ist noch, daß das salzsaure p-Aminotriphenylcarbinolchlorid,



das durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung von salzsaurem p-Aminotriphenylcarbinol erhalten werden kann, in reinem Zustande weiße, verfilzte Nadeln darstellt.

Was die Dimethylderivate des p-Aminomethans und -carbinols betrifft, so ist das erstere schon seit langem bekannt. Pauly[1] erhielt es nämlich schon 1877, ohne allerdings seine Konstitution richtig zu deuten; diese wurde bald darauf von Otto Fischer[2] erkannt, der kurz vorher[3] dieselbe Verbindung aus Benzhydrol und Dimethylanilin unter Vermittlung von Chlorzink gewonnen hatte. In einer später (1881) erschienenen Arbeit beschreibt O. Fischer diesen Körper genauer. Ferner haben noch Döbner und Petschow[4] dieselbe Substanz dargestellt und zwar durch Erhitzen von Benzophenon mit Dimethylanilin und Zinkchlorid im Rohr auf 180–190°.

Endlich wurde die in Rede stehende Verbindung auch noch von Franz Sachs und Ludwig Sachs[5] aus p-Dimethylaminobenzaldehyd und Phenylmagnesiumbromid erhalten, was die Para-Stellung der Dimethylaminogruppe bestätigt.

Das zugehörige Carbinol dagegen wurde erst von Baeyer und Villiger[6] dargestellt und zwar durch Kondensation von Benzophenonchlorid und Dimethylanilin unter Vermittlung von Chlorzink. Sein saures Oxalat bildet weiße Blättchen. «Das Carbinol selbst löst sich, wie die nicht methylierte Verbindung, in

[1] Ann. **187,** 209 (1877).
[2] Ann. **206,** 113 (1880).
[3] Ber. **12,** 1690 (1879).
[4] Ann. **242,** 341 (1887).
[5] Ber. **38,** 523 (1905).
[6] Ber. **36,** 4296 (1904); vgl. Ber. **33,** 965 (1900).

Säuren mit orangeroter Farbe auf, jedoch konnten die gefärbten Salze nicht in krystallisierter Form erhalten werden. »

Schließlich sei noch erwähnt, daß v. Baeyer und Villiger [1] auch das p-Monomethyl-triphenylcarbinol in ziemlich umständlicher Weise dargestellt haben, ohne es allerdings zu analysieren. Es löst sich in Mineralsäuren mit derselben Orangefarbe auf, wie das nicht methylierte und das dimethylierte Carbinol.

Das p-Aminotriphenylcarbinol ist ein Analogon zu dem (Seite 45) genannten p-Oxytriphenylcarbinol von Bistrzycki und Herbst, das durch Kohlenoxydabspaltung aus der p-Oxytriphenylessigsäure erhalten wurde, die ihrerseits bei der Kondensation von Benzilsäure mit Phenol entstanden war. Es lag nahe, zu versuchen, ob letztere Kondensation nicht auf Anilin und andere aromatische Amine übertragbar wäre. Gelang sie, so war die Bildung von Aminotriphenylessigsäuren zu erwarten, die schon an sich ein gewisses Interesse beanspruchen durften, mehr noch aber deshalb, weil sie bei eventueller Entcarbonylierung in Aminotriphenylcarbinole übergehen sollten.

Das eventuelle Produkt aus Benzilsäure und Anilin selbst, die Aminotriphenylessigsäure, ließ demnach die Bildung von Aminotriphenylcarbinol, wahrscheinlich der p-Verbindung, erwarten :

$$(C_6H_5)_2COH + C_6H_5 . NH_2 =$$

$$\dot{C}OOH$$

[1] Ber. **37**, 2857 (1904).

$(C_6H_5)_2C$ — NH_2 + H_2O .

COOH

$(C_6H_5)_2C.C_6H_4.NH_2$ =

COOH

$(C_6H_5)_2C$ — NH_2 + CO .

OH

Ließ sich die hier angedeutete Darstellung des p-Aminocarbinols glatt durchführen, so war ein erneutes Studium desselben nach verschiedenen Richtungen hin erwünscht, vor allem bezüglich seiner Anhydrisierung zum Fuchsonimin (Seite 56), ferner bezüglich der Salzbildung des Carbinols und des Imins. Ein schon vor Jahren angestellter Vorversuch der Kondensation von Benzilsäure mit Anilin war allerdings nicht ermutigend verlaufen, während die von Hans Schmitz[1] beschriebene Paarung von Diphenylchloressigsäure und Anilin unter den gewählten Bedingungen zur Diphenylanilidoessigsäure geführt hatte:

$(C_6H_5)_2CCl.COOH + 2\,C_6H_5.NH_2$ =

$(C_6H_5)_2C$ — $NH.C_6H_5$ + $C_6H_5.NH_2.HCl$,

COOH

[1] Inaugural-Dissertation, S. 25, Freiburg (Schweiz), 1906.

die weit weniger reaktionsfähig und weniger interessant als die isomere Aminotriphenylessigsäure erscheint.

Allein diese Reaktionen waren bisher viel zu wenig eingehend studiert worden, um als aussichtslos zu gelten. Aus diesem Grunde veranlaßte mich Herr Professor Dr. Bistrzycki, die Kondensation von aromatischen Aminen mit Diphenylchloressigsäure in dem oben angedeuteten Sinne wieder aufzunehmen. Es erwies sich in der Tat, daß sie unter geänderten Bedingungen zu Aminotriphenylessigsäuren führte, wie nun näher auseinandergesetzt werden soll.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Ausgangsmaterialien.

Die Diphenylchloressigsäure wurde nach den genauen Angaben von Bistrzycki und Herbst [1] dargestellt.

Die analoge Di-p-tolylchloressigsäure, welche bisher noch nicht bekannt war, wurde in der Seite 35 geschilderten Weise erhalten.

Das salzsaure Anilin, Dimethylanilin, ortho-Toluidin, α-Naphthylamin, α-Dimethylnaphthylamin entstammten der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

p-Dimethylamino-triphenylessigsäure,

$$\overset{(1)}{(C_6H_5)_2\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}} — \overset{(4)}{C_6H_4 . N(CH_3)_2} \; .$$

2 g fein gepulverte Diphenylchloressigsäure (1 Mol.) und 1,1 g Dimethylanilin (1 Mol.) werden in einem Reagenzglase 1 ½ Stunden lang im Schwefelsäurebade auf 135° (Badtemperatur) erhitzt.

Das Reaktionsprodukt, eine braungelbe Masse, wird nach dem Erkalten in heißem Eisessig gelöst und in

[1] Ber. **36,** 145 (1903),

dünnem Strahle in viel kaltes Wasser gegossen. Dabei scheidet sich das Produkt in weißen Flocken aus, die abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und in kalter konzentrierter Sodalösung aufgenommen werden. Wenn die Temperatur bei der Reaktion 135° nicht überstiegen hatte, so löst sich alles klar auf. Aus der nötigenfalls filtrierten Lösung fällt auf Zusatz von verdünnter Essigsäure ein weißer Körper aus, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet wird. Wendet man an Stelle von Essigsäure Salzsäure an, so erhält man leicht einen rötlichen Niederschlag. Das Produkt krystallisiert in farblosen, zu dichten Büscheln vereinigten, mikroskopischen, flachen Nädelchen, wenn zu seiner Lösung in starkem Alkohol vorsichtig ein wenig Wasser hinzugesetzt wird. Diese Nädelchen enthalten ein Molekül Krystallalkohol, den sie langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell und vollständig bei 105° abgeben. Sie zersetzen sich bei 188° nach kurz vorhergehender Gelbfärbung.

Die Verbindung ist in der Hitze leicht löslich in absolutem Alkohol oder Eisessig, sehr schwer dagegen in Benzol. Sie wurde sowohl in krystallalkoholhaltigem Zustande wie auch in alkoholfreier Form (getrocknet bei 60°) analysiert.

I. 0,1899 g Substanz gaben
0,5344 g Kohlendioxyd und
0,1184 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{21}O_2N + C_2H_5OH$:
C 76,75 %	76,39 %
H 6,93 %	7,02 %

II. 0,1943 g Substanz gaben
0,5676 g Kohlendioxyd und
0,1153 g Wasser.

III. 0,1850 g Substanz gaben
7,9 ccm feuchten Stickstoff bei
21° und 709 mm Barometerstand.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{21}O_2N$:
	II.	III.	
C	79,67 %	—	79,76 %
H	6,59 %	—	6,34 %
N	—	4,54 %	4,22 %

Die Analysen zeigen, daß eine Substanz von der erwarteten Zusammensetzung entstanden ist. Daß sie eine Säure ist, folgt aus ihrem Verhalten gegen Natriumbicarbonatlösung, von welcher sie unschwer aufgenommen wird. Zugleich besitzt aber die Verbindung, wie vorauszusehen war, auch basischen Charakter, da sie sich auch in kalter, stark verdünnter Salzsäure löst. Zusammensetzung und Verhalten des Produktes lassen daher keinen Zweifel darüber übrig, daß die Reaktion in dem gewünschten Sinne verlaufen ist, entsprechend der Gleichung

$$(C_6H_5)_2CCl + C_6H_5N(CH_3)_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C - C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ \\ COOH\end{matrix} + HCl \quad .$$

Wenn hierbei angenommen wird, daß der Eingriff des Säurerestes in p-Stellung zur Dimethylaminogruppe

stattgefunden hat, so entspricht das der Erfahrung, nach welcher gerade das p-Wasserstoffatom des Dimethylanilins besonders leicht beweglich ist; überdies wird diese Stellung noch speziell bewiesen werden (Seite 30).

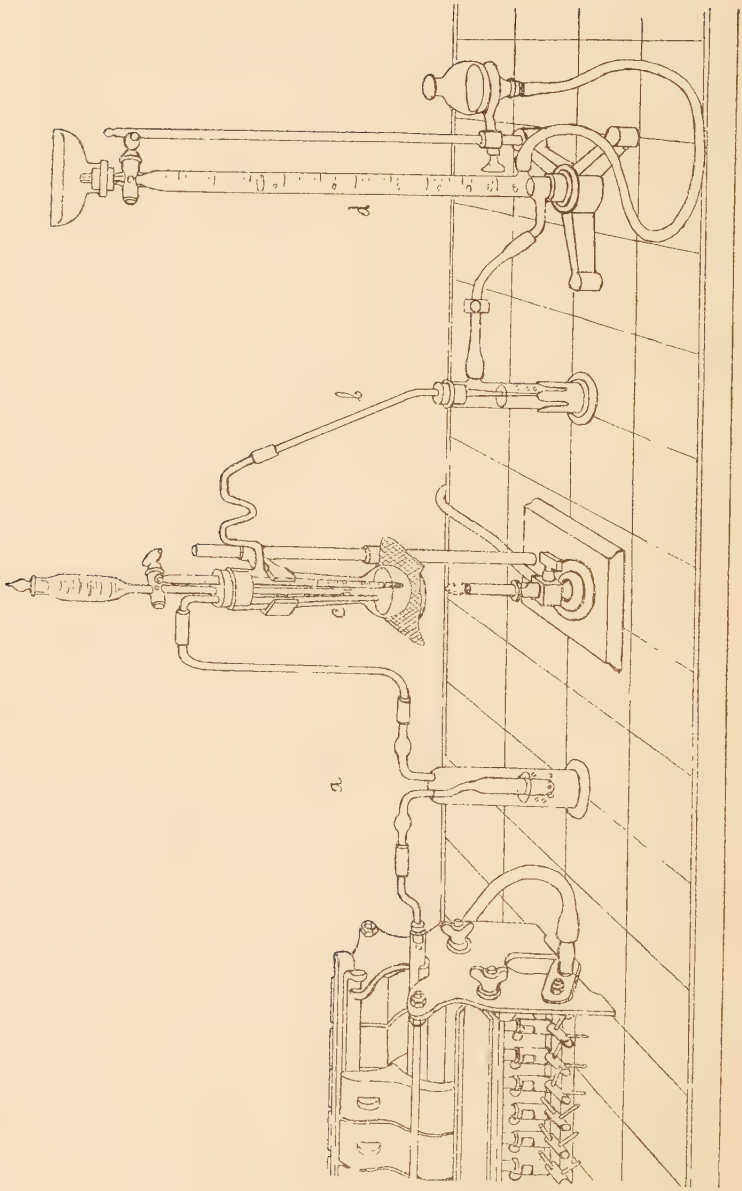
Das salzsaure Salz der Dimethylaminosäure ist bei Zimmertemperatur in starker Salzsäure schwer löslich, kann daher aus wäßriger Lösung durch Zusatz der rauchenden Säure ausgesalzen werden. In farblosen, kleinen, glitzernden, flachen Prismen wird es erhalten, wenn zu seiner warmen, verdünnten, wäßrigen Lösung allmählich gesättigte Kochsalzlösung hinzugesetzt wird.

Die Ausbeute an roher Dimethylaminosäure betrug 2,9 g, das heißt 90 % der theoretisch möglichen Menge. Sie hängt sehr von der Menge des angewandten Dimethylanilins ab.

Als anfänglich 2 Moleküle Dimethylanilin auf ein Molekül Diphenylchloressigsäure verwendet wurden, betrug die Ausbeute an reiner Substanz nur 8–10 % der berechneten Menge und jene war schwer zu krystallisieren.

Die Verwendung von salzsaurem Dimethylanilin an Stelle der Basis (vergl. S. 39) empfiehlt sich nicht: es entsteht unter Entwicklung von Salzsäuregas eine dunkelbraune Schmelze, deren Aufarbeitung zu unbefriedigenden Resultaten führte.

Versuche, statt Diphenylchloressigsäure Benzilsäure zu verwenden unter Zusatz von Phosphorpentoxyd oder Chlorzink ergaben zwar gleichfalls die gewünschte Säure, jedoch in sehr geringer Ausbeute.


a
b
c
d

Quantitative Abspaltung von Kohlenoxyd aus der p-Dimethylamino-triphenylessigsäure.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, geben tertiäre Säuren unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure mehr oder minder leicht Kohlenoxyd ab. Bei der Triphenylessigsäure und ihren bisher untersuchten Substitutionsprodukten erfolgt diese Abspaltung so gut wie vollständig. Amino- oder Dimethylamino-triphenylessigsäuren sind bisher in dieser Richtung noch nicht geprüft worden; daher wurde jetzt die vorliegende Säure einer quantitativen Entcarbonylierung unterworfen und zwar in der Art, wie sie schon von Bistrzycki und v. Siemiradzki[1] ausgearbeitet und seither oft beschrieben worden ist.

Die Reaktion erfolgte in dem beistehend skizzierten Apparate, aus dem zunächst die Luft durch einen Strom von Kohlendioxyd verdrängt wurde, der durch Erhitzen von Natriumbicarbonat entwickelt und in der Waschflasche **a** mittels konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde.

Die Zersetzung der Substanz wurde in dem Kölbchen **c** vorgenommen, in welches aus dem graduierten Scheidetrichter etwa 20 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure einfließen gelassen wurden, nachdem die Luft aus dem Apparat verdrängt war. **b** stellt einen Waschzylinder vor, der mit kaltgesättigter Natriumbicarbonatlösung gefüllt ist. Das entweichende Kohlenoxyd wurde im Azotometer **d** über analytischer Kalilauge aufgefangen; nach beendigter Reaktion wurde es aus letzterem in ein mit ammoniakalischer Kupfer-

[1] Ber. **39**, 53 (1906).

chlorürlösung gefülltes Eudiometerrohr übergedrückt, um die kleine dem Kohlenmonoxyd beigemengte Menge von nicht völlig verdrängter Luft zu bestimmen. Der nicht absorbierte Stickstoff derselben wurde auf Luft umgerechnet, deren Volumen von dem abgelesenen Kohlenoxyd-Volumen in Abzug gebracht wurde.

Die Dimethylamino-triphenylessigsäure löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlicher Farbe, die schnell braun und schließlich dunkelbraun wurde. Die Kohlenoxydentwicklung erfolgte fast vollständig schon in der Kälte, bei 60° war sie bereits beendet. Die Endtemperatur betrug 150°.

0,2343 g Substanz gaben
17,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
19° und 712 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{21}O_2N - CO$:
7,93 % CO	8,46 % CO

Wie man sieht, verläuft auch in diesem Falle die Reaktion quantitativ. Um womöglich das voraussichtlich gebildete p-Dimethylamino-triphenylcarbinol zu isolieren, wurde in einem neuen Versuch die Temperatur der Schwefelsäure nur auf 60° gesteigert und nach Beendigung der Gasentwicklung die Lösung in kaltes Wasser gegossen. Der ausfallende, rötlich gefärbte Niederschlag wurde zur Reinigung mit kalter Sodalösung oder Ammoniakwasser verrieben und verschiedenen Krystallisationsversuchen unterworfen. Es gelang indessen nicht, das erwartete Carbinol in reinem Zustande zu erhalten. Da dasselbe schon bekannt ist (vergl. S. 18), wurde nicht viel Zeit und Mühe darauf verwandt, es durch geeignete Änderung der Reaktions-

bedingungen eventuell doch in reinem Zustande zu bekommen. Doch hoffe ich, hierauf später noch zurückzukommen.

p-Dimethylamino-triphenylmethan,

$$(C_6H_5)_2\overset{(1)}{C}H - \overset{(4)}{C_6H_4} . N(CH_3)_2 \quad .$$

Die eben beschriebene Säure spaltet nicht nur Kohlenoxyd, sondern auch Kohlendioxyd ab, und zwar so leicht, daß an ihrer Stelle der entsprechende Methankörper erhalten wird, wenn die auf Seite 22 angegebenen Reaktionsbedingungen wie folgt abgeändert werden:

2,5 g Diphenylchloressigsäure (1 Mol.) wurden mit 2,2 g Dimethylanilin (zwei Mol.) in einem Reagenzglase 4 Stunden lang im Schwefelsäurebade auf 160° erhitzt.

Die Reaktion beginnt bei 130°, wenn man reine Produkte verwendet, bei weniger reinen schon bei 110°. Die anfangs zähflüssige, bräunlichgelbe Masse wird bei steigender Temperatur immer beweglicher, ihre Farbe immer dunkler, schließlich dunkelbraun. Bei 140° tritt eine lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd ein, die fast drei Stunden andauert, wenn man die Temperatur zwischen 140°–150° hält. Weitere Steigerung bis auf 160° bewirkte dann keine Gasentwicklung mehr.

Das vollkommen erkaltete und wieder zähflüssig gewordene Reaktionsprodukt wurde zunächst mit kleinen Mengen sehr verdünnter Salzsäure oder Essigsäure zerrieben, bis das überschüssige Dimethylanilin entfernt war. Beim weiteren Verreiben mit Sodalösung geht die Masse in weiße Flocken über, die, aus gewöhnlichem Alkohol (94 Vol.-Proz.) krystallisiert, sich in farblose, mikroskopische, prismatische Nadeln verwandeln. Sie

schmelzen bei 133°, sind in dem genannten Alkohol selbst beim Kochen schwer löslich, ziemlich löslich in kochendem Äther, leicht in kaltem Benzol, noch leichter in Chloroform. Da das Produkt beim Erwärmen mit Sodalösung nicht aufgenommen wurde, lag von vornherein die Vermutung nahe, daß durch Kohlendioxydabspaltung p-Dimethylamino-triphenylmethan entstanden wäre, was die Analyse bestätigte. Für diese wurde die Verbindung im Vakuum getrocknet.

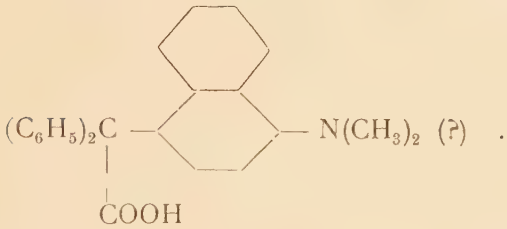
0,1657 g Substanz gaben
7,6 ccm feuchten Stickstoff bei
15° und 704 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{21}N$:
4,97 % N	4,87 % N

Nach der Zusammensetzung, der Entstehungsweise, dem Verhalten und den physikalischen Eigenschaften ist der Körper mit dem bereits bekannten p-Dimethylamino-triphenylmethan (S. 18) identisch. Hieraus folgt auch für die Dimethylaminogruppe der entsprechenden Triphenylessigsäure die bereits (S. 25) a priori angenommene Para-Stellung.

Die Ausbeute an rohem Methankörper läßt nichts zu wünschen übrig; die Verluste beim Umkrystallisieren sind gering.

4-Dimethylamino-1-naphthyl-diphenylessigsäure,



2,5 g Diphenylchloressigsäure (1 Mol.) werden mit 2 g α-Dimethylnaphthylamin (1 Mol.) in einem Reagenzglase 3 Stunden lang im Schwefelsäurebade auf 130° erhitzt. Die Reaktionsmischung schmilzt mit rötlicher Farbe, die nach einigen Minuten in Kirschrot übergeht. Schließlich bildet sich eine rotbraune Schmelze, die nach dem Erhalten erstarrt. Die Substanz ändert sich beim Verreiben mit Wasser nicht, während die Rohprodukte anderer, ähnlicher Kondensationen unter diesen Umständen sofort ölig zerfließen. Das Produkt wurde mit mehrfach erneuten Mengen von verdünnter Sodalösung auf dem Wasserbade digeriert, wobei es zum größten Teil in Lösung ging.

Aus der erkaltenden Lösung krystallisiert das Natriumsalz der Säure in mikroskopischen, konzentrisch angeordneten Nädelchen. Aus ihrer heißen alkalischen Lösung wurde die tertiäre Säure mit Essigsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Sie schied sich hierbei in feinen, mikroskopischen Prismen ab, die s ch, schnell erhitzt, nach vorhergehender Dunkelfärbung bei etwa 198° zersetzen; doch kann der Zersetzungspunkt, der von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt, auch darunter gefunden werden. Die

Verbindung ist ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol, schwer auch in kochendem Eisessig.

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes in der im Vakuum getrocknten Verbindung bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

0,1702 g Substanz gaben
6,1 ccm feuchten Stickstoff bei
19,5° und 704 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{23}O_2N$:
3,82 % N	3,45 % N

Als Säure löst sich die Verbindung in verdünntem warmem Ammoniakwasser, aus welcher Lösung das Ammoniumsalz durch Zusatz einer konzentrierten Salmiaklösung in farblosen, feinen, mikroskopischen Nadeln ausgesalzen werden kann.

Dagegen ist der basische Charakter dieser Dimethylaminosäure nur sehr schwach entwickelt, da sie sich in verdünnter wäßriger Salzsäure kaum löst. Wird jedoch eine heiße, absolut-alkoholische Lösung des Körpers mit etwas Salzsäure versetzt, so kann sie nachher mit Wasser stark verdünnt werden, ohne daß eine Abscheidung erfolgt.

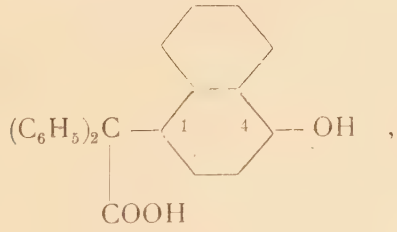
Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Dimethylaminosäure in der Kälte mit dunkler Orangefarbe aufgenommen. Dabei wird Kohlenoxyd abgespalten, dessen quantitative Bestimmung folgendes ergab :

0,2136 g Substanz gaben bei 80°
14,7–1,2 = 13,5 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 704 mm Barometerstand.

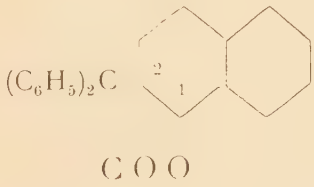
Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{23}O_2N - CO$:
6,78 % CO	6,92 % CO

Steigerung der Temperatur bis auf 120° bewirkte keine weitere Gasentwicklung.

Die in der Überschrift angenommene Stellung des Zentralatoms gegenüber der Dimethylaminogruppe ist bisher nicht streng bewiesen. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß der Rest der Diphenylchloressigsäure nicht in die Stellung 4, sondern 2 eingegriffen hat, wie dies bei der Kondensation von Benzilsäure mit α-Naphthol von Geipert[1] beobachtet worden ist, der hierbei nicht die erwartete Diphenyl-4-oxy-1-naphthylessigsäure,



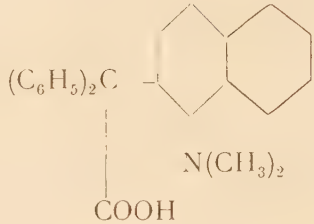
sondern das Lacton der 1-oxy-2-naphthylessigsäure,



erhielt.

[1] Ber. **37**, 671 (1904).

Demnach ist für die vorliegende Säure auch die Formel



diskutierbar. Die Substanz wurde bisher nicht in genügenden Mengen erhalten, um sie einer eingehenden Untersuchung bezüglich dieser Konstitutionsfrage zu unterwerfen, doch ist ein solches Studium für später in Aussicht genommen, und zwar soll die Säure zunächst einer energischen Oxydation unterzogen werden, aus deren Produkten ein Rückschluß auf die fragliche Konstitution möglich sein dürfte.

Natriumsalz,

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C - C_{10}H_6 \, . \, N(CH_3)_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\;\; COONa\end{array}$$

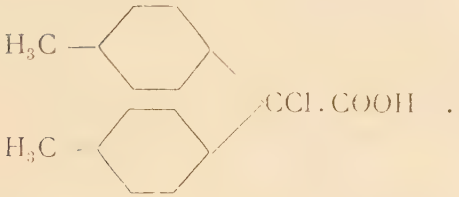
Das Natriumsalz der vorliegenden Säure ist in konzentrierter Sodalösung in der Kälte nur schwer löslich, ziemlich leicht aber in der Wärme. Wenn man nun die alkalische Lösung der Säure erkalten läßt, so scheiden sich mikroskopische, konzentrisch angeordnete Nädelchen des Natriumsalzes aus. Sie wurden abfiltriert, etwas ausgewaschen und bei 75° getrocknet, wobei sie Krystallwasser verloren.

Die Analyse lieferte jetzt folgenden Natriumgehalt:

0,2748 g Substanz gaben
0,0475 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{22}O_2NNa$:
5,58 % Na	5,39 % Na

Di-p-tolylchloressigsäure,



Zur Sicherung der bei der Kondensation von Diphenylchloressigsäure mit tertiären aromatischen Aminen gemachten Beobachtungen war es erwünscht, die Reaktion mit einer anderen diarylierten Chloressigsäure zu wiederholen. Als solche kam zunächst die Di-p-tolylchloressigsäure in Betracht, deren Bildung aus p-Tolilsäure ebenso zu erwarten war, wie die der Diphenylchloressigsäure aus Benzilsäure. Diese Darstellung war bisher noch nicht durchgeführt worden; sie läßt sich in folgender Weise realisieren :

10 g Tolilsäure (1 Mol.) werden mit 15–20 ccm Phosphoroxydchlorid (6–8 Mol.) übergossen. Ist die Säure ganz trocken, so tritt in der Kälte gar keine Reaktion ein. Um diese anzuregen, muß man das Gemisch vorsichtig anwärmen und zwar nur so lange, bis die ersten Blasen von Salzsäuregas entweichen, wonach man das Becherglas sofort beiseite stellt. Läßt die Reaktion nach, so erwärmt man wieder ein wenig. Schließlich geht sie glatt von statten. Man läßt nun das Reaktions-

gemisch etwa 24 Stunden stehen; war es nicht zu stark erwärmt worden, so erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Derselbe wird zur Zerstörung des überschüssigen Phosphoroxychlorids in etwa ein Liter kaltes Wasser eingetragen. Bei häufigem Umrühren ist nach ungefähr einer Stunde das Chlorid vollständig in Lösung gegangen.

Ist dies geschehen, so filtriert man die hinterbleibende Säure ab und zwar sofort, da sie sonst vom Wasser bald weiter verändert wird. Die ausgewaschenen Krystalle werden mit kaltem Wasser kurze Zeit verrieben, abermals schnell filtriert, auf porösem Ton getrocknet und in der Art umkrystallisiert, daß sie in ganz trockenem, siedend heißem Benzol gelöst werden unter Vermeidung weiteren Kochens, welches eine Zersetzung der Chloressigsäure zur Folge haben könnte. Die filtrierte Lösung wird mit Ligroin versetzt, wobei die Säure in schönen Tafeln auskrystallisiert. Sie ist ziemlich schwer löslich in kochendem Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht dagegen in kaltem Chloroform oder Benzol. Aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Ligroin krystallisiert sie in mikroskopischen Rhomboëdern oder tafelförmigen, körnigen Krystallen. Sie erweichen bei 119° und schmelzen bei 121–122°. Auch aus Chloroform und Petroläther ist sie gut zu krystallisieren. Beim Liegen an feuchter Luft verwandelt sich die Ditolylchloressigsäure leicht in Tolilsäure zurück, noch leichter als die analoge diphenylierte Säure. Die Analysen der im Vakuum getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2026 g Substanz gaben
0,1047 g Silberchlorid.

II. 0,1937 g Substanz gaben
0,4992 g Kohlendioxyd und
0,0979 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2Cl$:
	I.	II.	
C	—	70,29 %	70,07 %
H	—	5,61 %	5,47 %
Cl	12,77 %	—	12,92 %

4-Dimethylamino-4′.4″-dimethyl-triphenyl-essigsäure,

Eine Mischung von 2,6 g Ditolychloressigsäure (1 Mol.) mit 1,2 g frisch destilliertem Dimethylanilin (1 Mol.) wird in einem Reagenzglase im Schwefelsäurebade langsam angewärmt. Das Gemisch stellt von etwa 135° an eine braunrote Schmelze dar, die beim weiteren Erhitzen immer dunkler und schließlich tief braunrot wird. Sie wurde 3–3 ½ Stunden erhitzt und dann erkalten gelassen, wobei sie erstarrte. Nach dem Zertrümmern des Reagenzglases wurde sie fein gepulvert und in einer Schale mit Wasser versetzt. Hierbei wird das feste Produkt zunächst zähflüssig, erstarrt aber nach mehreren Stunden wieder zu rötlich-gelben Flocken. Diese werden abfiltriert und mit kalter, verdünnter Sodalösung verrieben, wobei sie größtenteils in Lösung gehen. Aus dieser grünlichen Lösung fällt man die

gebildete tertiäre Säure durch Zusatz von verdünnter Essigsäure. Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast quantitativ.

Um die Säure zu reinigen, löst man sie erst nochmals in Sodalösung, fällt wieder mit Essigsäure und krystallisiert die Verbindung hierauf aus Alkohol, indem man die Lösung von dem Öl abgießt, das sich anfänglich am Boden des Kölbchens absetzt. Abermals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, stellt die Säure farblose, mikroskopische Prismen vor. Sie besitzt, ähnlich der vorigen Säuren, keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter Gasentwicklung, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei mehr oder minder hoher Temperatur, in einem Falle z. B. bei 200°, in einem anderen erst bei 217°. Die schon vorher auftretende rötlich-braune Färbung der erhitzten Substanz läßt einen scharfen Schmelzpunkt nicht erwarten.

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der bei 60° getrockneten Substanz ergab folgende Zahl:

0,1648 g Substanz gaben
6,3 ccm feuchten Stickstoff bei
25° und 709 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{23}O_2N$:
3,98 % N	3,89 % N

Die Verbindung löst sich bei gelindem Anwärmen schon in verdünnter Natriumbicarbonatlösung. Fügt man konzentrierte Kochsalzlösung hinzu, so krystallisiert das Natriumsalz leicht und schön in mikroskopischen, konzentrisch angeordneten, farblosen Nädelchen.

Als Abkömmling des Dimethylanilins besitzt die Verbindung auch basische Eigenschaften ; wegen der großen Schwerlöslichkeit ihres salzsauren Salzes ist sie indessen nur in heißer, sehr verdünnter Salzsäure löslich. Aus dieser Lösung krystallisiert beim Erkalten das salzsaure Salz in farblosen, mikroskopischen, dünnen, vierseitigen Täfelchen.

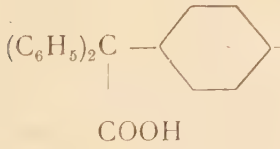
Die Dimethylaminosäure spaltet beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure, in welcher sie sich braunrot auflöst, Kohlenoxyd ab.

0,1844 g Substanz gaben
13,8 — 1,1 = 12,7 ccm feuchten Kohlenoxyd bei 16° und 703 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{25}O_2N - CO$:
7,42 % CO	7,78 % CO

Die gesamte Menge des Kohlenoxyds wurde beim Anwärmen bis auf 60° entwickelt. Steigerte man die Temperatur bis auf 120°, so nahm das Volum des aufgefangenen Gases nicht weiter zu.

p-Amino-triphenylessigsäure,



Die Einwirkung von Diarylchloressigsäuren auf tertiäre Basen wie Dimethylanilin, ließ sich nicht ohne weiteres auf primäre Basen, wie das Anilin, übertragen.

Schmitz hat nämlich, wie erwähnt (S. 20), bereits gezeigt, daß z. B. Diphenylchloressigsäure unter Bildung einer Anilidosäure reagiert, wie das ja auch von vornherein zu erwarten war:

$$(C_6H_5)_2CCl.COOH + 2\,NH_2C_6H_5 =$$

$$(C_6H_5)_2C(COOH) - NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2.HCl \quad .$$

Wollte man den Vorgang ähnlich gestalten wie mit Dimethylanilin, so mußte die Aminogruppe « geschützt » werden. Dies gelang, wenigstens zum Teil, durch Verwendung des salzsauren Anilins an Stelle der freien Basis.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g Diphenylchloressigsäure (1 Mol.) mit 2,6 g reinem, trockenem salzsaurem Anilin (1 Mol.) in einem Reagenzglase eine Stunde lang erhitzt in einem Bade, dessen Temperatur anfänglich auf 155° gesteigert, dann auf 130–140° sinken gelassen wurde; längeres Erhitzen erwies sich als unzweckmäßig. Das vollkommen erkaltete und dabei erstarrte Produkt wird nach dem Zerschlagen des Reagenzglases zerrieben und mit Wasser übergossen, wobei es zunächst ölig, dann aber wieder fest wird. Der kleinere Teil der Substanz geht dabei in Lösung, offenbar in Form des salzsauren Salzes der gewünschten p-Aminosäure. Die Flüssigkeit wird von dem Rückstand (A) abfiltriert und mit einem kleinen Überschuß von Sodalösung versetzt, wobei anfänglich ein weißer Niederschlag entsteht, der dann wieder klar in Lösung (B) geht: als Natriumsalz der Aminosäure. Der Rückstand A wird für sich in der eben hinreichenden Menge kalter, konzentrierter Sodalösung gelöst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure

versetzt; der ausfallende rotbraune Niederschlag ist wieder in der überschüssigen Salzsäure zum kleinen Teil löslich. Die Lösung wird von dem ungelösten Anteil (D) abfiltriert und mit Sodalösung schwach übersättigt, es fällt ein Niederschlag (C), der im Überschusse des Fällungsmittels löslich ist ; wird diese Lösung mit B vereinigt und mit Essigsäure angesäuert, so fällt die freie Aminosäure als weißer, flockiger Niederschlag aus, der auf porösem Ton getrocknet und aus verdünntem Alkohol krystallisiert wird. Der Niederschlag D enthält immer noch erhebliche Mengen der p-Aminosäure. Um diese zu isolieren, wird er wiederholt (drei- bis viermal) in der angegebenen Weise in konzentrierter Sodalösung gelöst und mit Salzsäure ausgefällt, wobei immer wieder etwas Aminosäure als Chlorhydrat in Lösung geht. Sie wird gewonnen wie C. Es hinterbleibt schließlich ein Rückstand, der nicht, wie anfänglich erwartet wurde, reine, oder nahezu reine Anilidosäure vorstellt, sondern aus einem nicht näher zu definierendem Gemisch besteht. Die verschiedenen Anteile an Aminosäure (B, C etc.) werden, wie erwähnt, vereinigt und aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Ihre Menge beträgt vor dem Krystallisieren ungefähr 60 % der berechneten, sinkt aber erheblich, wenn die Dauer der Kondensation mehr als eine Stunde beträgt.

Die Aminosäure ist ziemlich leicht löslich in kochendem, absolutem Alkohol, aus dem sich nach Zusatz von Wasser mikroskopische, zu konzentrischen Aggregaten vereinigte, farblose Täfelchen oder Nadeln abscheiden. Sie zersetzen sich unter tiefer Braunfärbung bei etwa 186°, beginnen aber schon ziemlich lange vorher, sich etwas bräunlich zu färben; kurz vor dem Zersetzungspunkt sintern sie zusammen.

Die Säure ist leicht löslich in kaltem Eisessig, sehr

schwer dagegen in Chloroform und äußerst schwer in Benzol. In Wasser ist sie praktisch unlöslich. Die Analysen, zu welchen die Substanz im Vakuum getrocknet wurde, bestätigten die erwartete Zusammensetzung:

I. 0,1934 g Substanz gaben
0,5623 g Kohlendioxyd
0,1012 g Wasser.

II. 0,1856 g Substanz gaben
0,5406 g Kohlendioxyd
0,0959 g Wasser.

III. 0,1840 g Substanz gaben
8,4 ccm feuchten Stickstoff bei
21,5° und 711 mm Barometerstand.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N$:
	I.	II.	III.	
C	79,30 %	79,43 %	—	79,20 %
H	5,81 %	5,74 %	—	5,61 %
N	—	—	4,83 %	4,62 %

Die Verbindung löst sich als Säure schon in kalter Natriumbicarbonatlösung, auch in kaltem verdünntem Ammoniakwasser. Sie besitzt aber auch, wie vorauszusehen, basische Eigenschaften; denn sie löst sich in heißer, stark verdünnter Salzsäure. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich das schwer lösliche salzsaure Salz in Aggregaten mikroskopischer, kurzer, flacher Prismen aus. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Aminosäure mit gelber Farbe schon in der Kälte aufgenommen unter reichlicher Entwicklung von Kohlenoxyd. Die quantitative Bestimmung des letzteren (vergl. S. 27) wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt. Am Ende

des Versuches wurde die Temperatur bis auf 60° gesteigert; doch nahm das Volum des aufgefangenen Gases nicht mehr zu. Die anfangs gelbe Farbe der Schwefelsäure ging nach der Abspaltung von Kohlenoxyd in rotbraun über.

0,1903 g Substanz gaben
18,2 — 2,2 = 16 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei 18° und 710 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N - CO$:
9,11 % CO	9,30 % CO

Die vorliegende Säure ist mit der Diphenylanilidoessigsäure von Klinger und Standke [1], die später auch von Hans Schmitz [2] untersucht wurde, isomer. Daß keine Identität besteht, zeigt sich vor allem in der basischen Natur der jetzt erhaltenen Säure, ferner im Schmelzpunkt, der bei der Anilidosäure zu 168° gefunden wurde, endlich in den Löslichkeitsverhältnissen. Die Aminosäure ist nämlich in kochendem Benzol äußerst schwer, das Anilidoprodukt dagegen leicht löslich. Auch ist zu erwähnen, daß die Aminosäure Kohlenoxyd quantitativ abspaltet, während die isomere Säure nur 3,23 % statt 9,30 % ergab.

Die Konstitution der Aminosäure als p-Derivat erscheint ohne weiteres gesichert, ist aber noch dadurch bewiesen worden, daß die Säure in das zugehörige Carbinol übergeführt wurde. Das erhaltene Produkt entspricht der Beschreibung dieses bereits

[1] Ber. **22**, 1212 (1889).
[2] Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1906, S. 25.

bekannten (vergl. S. 15) Carbinols und lieferte auch ein Acetylderivat von dem dafür angegebenen Schmelzpunkt (S. 48).

4-Acetylamino-triphenylessigsäure,

$$(C_6H_5)_2\overset{(1)}{C}(COOH) - \underset{(4)}{C_6H_4} . NH . COCH_3 .$$

Zur näheren Charakterisierung der Aminosäure wurde sie acetyliert und zwar in der üblichen Weise durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Wurde die abgekühlte Mischung mit viel Wasser verrührt, so fiel ein öliges Produkt aus, das nach einigem Stehen unter Wasser fest wurde. Es wurde mit Wasser zerrieben, ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet.

Die Substanz ist auffallend schwer löslich in siedendem Eisessig, aus dem sie in wetzsteinähnlichen, flachen Täfelchen krystallisiert; schwer löslich ist sie auch in kochendem, absolutem Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit grünlich-gelber Farbe, die beim starken Erhitzen einen bräunlichen Ton annimmt.

Als Säure wird sie von kalter Natriumbicarbonatlösung aufgenommen, langsam bei Zimmertemperatur, schneller beim Kochen. Der Zersetzungspunkt des Acetylkörpers liegt bei 221–222° (nach kurz vorhergehender Erweichung). Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum getrocknet.

0,2980 g Substanz gaben
11,6 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 715 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3N$:
4,28 N	4,05 % N

p-Amino-triphenylcarbinol,

$$(C_6H_5)_2\overset{(1)}{C}(OH) — C_6H_4^{(4)}.NH_2 \quad .$$

5 g p-Amino-triphenylessigsäure werden mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) übergossen. Die Aminosäure löst sich mit grüngelber Farbe unter reichlicher Kohlenoxydentwicklung auf. Allmählich nimmt die Farbe eine tiefere Nuance an, um schließlich braunrot zu werden. Wenn die Kohlenoxydentwicklung nachläßt, kann man das Kölbchen, um die Reaktion zu beschleunigen und zu beenden, im Verlaufe von 3–4 Stunden mehrmals auf 50–60° anwärmen. Gießt man nun die Lösung in das zehnfache Volumen Wasser, so krystallisiert beim Erkalten das schwefelsaure p-Aminotriphenylcarbinol in schönen, gelblichen Blättchen aus, die zur Gewinnung des freien Carbinols in warmem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak versetzt werden können. Doch kann man das Aminocarbinol auch ohne Isolierung des Sulfats und zwar folgendermaßen erhalten: Man gießt die ursprüngliche schwefelsaure Lösung in viel Wasser ein und trägt dabei Sorge, daß sich die Temperatur zwischen 30 und 35° hält. Dabei bleibt

das schwefelsaure Carbinol in Lösung. Jetzt neutralisiert man allmählich die Lösung mit 24 %-igem Ammoniakwasser, indem man die Temperatur nicht über 35° steigen läßt. Dabei wird die anfänglich braunrote Lösung heller, schließlich milchweiß, und die Base fällt in weißen Flocken aus, die sich schnell zu einer ziemlich festen, plastischen Masse zusammenballen. Sie wird ausgepreßt, getrocknet, gepulvert und wieder mit Wasser zerrieben. Die Krystallisation dieses Rohproduktes ist schwierig. Man löst es in absolutem Alkohol, gibt zu der heißen, filtrierten Lösung Wasser bis zur Trübung hinzu und läßt das Filtrat durch Verdunsten krystallisieren. Dabei scheiden sich zunächst Öltröpfchen aus, die aber allmählich krystallinisch werden. Das so gewonnene Produkt krystallisiert man noch zwei- bis dreimal aus verdünntem Alkohol um, wobei man es schließlich in farblosen, mikroskopischen, kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 117° erhält. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther oder in absolutem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Benzol, aus welchem sie beim Verdunsten des Lösungsmittels in konzentrisch angeordneten Prismen krystallisiert. In Eisessig löst sich das Aminocarbinol mit orangeroter Färbung, die beim Erhitzen dunkler wird. Die reine freie Basis färbt sich beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure braunrot, während die Schwefelsäure eine Gelbfärbung mit grünlichem Schimmer annimmt. Beim Zerreiben mit der Schwefelsäure löst sich dann die Substanz. Die Lösung bräunt sich beim Erhitzen.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum getrocknet.

I. 0,1726 g Substanz gaben
0,5262 g Kohlendioxyd und
0,1016 g Wasser.

II. 0,1896 g Substanz gaben
9,1 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 716 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{19}H_{17}ON$:
	I.	II.	
C	83,14 %	—	82,90 %
H	6,54 %	—	6,18 %
N	—	5,22 %	5,09 %

Die Analysenzahlen bestätigen, daß das erwartete Aminotriphenylcarbinol vorliegt. Der Körper ist, wie schon in der Einleitung (S. 15) angegeben, seit langem bekannt. Die Beschreibung, welche seine Entdecker, Baeyer und Löhr [1], von ihm liefern, stimmt mit dem oben angegebenen Befunde überein. Jene Autoren erhielten dieses Carbinol zunächst in farblosen Flocken, die «in Äther, Alkohol und Benzol löslich, in Ligroin sehr schwer löslich waren. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Toluol oder einem Gemisch von Äther und Ligroin erhält man sie in kleinen, farblosen, warzenförmigen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 116°.» Erwähnung verdient, daß v. Baeyer und Villiger [2] bei einer Neuuntersuchung dieses Carbinols es nicht mehr in krystallinischer Form gewinnen konnten.

Zur sicheren Identifizierung dieses Aminocarbinols wurde es, bevor seine interessanten Salze näher untersucht wurden, acetyliert.

[1] Ber. **23**, 1621 (1890).
[2] Ber. **37**, 600 (1903).

4-Acetamino-triphenylcarbinol,

$$(C_6H_5)_2\overset{(1)}{C}(OH) - C_6H_4^{(4)}.(NHCOCH_3)$$

Die Acetylierung des Aminocarbinols erfolgte in der Weise, daß es mit Essigsäureanhydrid einige Minuten ang zum Sieden erhitzt wurde, indem man den Überschuß des Anhydrids, soweit angängig, wegkochen ließ. Der Rückstand wurde nochmals mit Essigsäureanhydrid versetzt und in der gleichen Weise behandelt.

Die Reaktion ist beendet, wenn die zuerst dunkelrote Lösung farblos erscheint. Man läßt sie dann erkalten, gießt sie in Wasser, filtriert das bald erstarrende Produkt nach mehrstündigem Stehen ab, trocknet es auf porösem Porzellan und krystallisiert es aus Benzol, nötigenfalls unter Zusatz von Ligroin. So werden feine, verfilzte Nadeln erhalten, die entsprechend der Angabe von Baeyer und Löhr [1] bei 176° schmolzen. Krystallisiert man sie aus Benzol allein nochmals um, so steigt der Schmelzpunkt noch ein wenig, nämlich auf 178 ½ bis 179 ½°. Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in kochendem Benzol, leicht in siedendem Alkohol; sie löst sich in kalter Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe.

[1] Ber. **23**, 1621 (1890).

Salzsaures p-Aminotriphenylcarbinol,

Die Salze des p-Amino-triphenylcarbinols sind von Baeyer wiederholt untersucht worden (S. 16). Was speziell das salzsaure Salz betrifft, so geben v. Baeyer und Villiger [1] an, daß es in reinem Zustande hellorangefarbige Blättchen darstellt, während weniger reine Präparate rotorange gefärbt sind. Diese Färbung erscheint nach der Theorie Witt's über die Ursachen der Färbung organischer Verbindungen unerwartet. Diese Theorie verlangt nämlich die Anwesenheit einer chromophoren Gruppe in gefärbten Verbindungen, und eine solche ist in dem salzsauren Salz nach den bisherigen Anschauungen nicht vorhanden. Indessen hat Baeyer vor wenigen Jahren nachdrücklich hervorgehoben [2], daß gewisse, farblose Verbindungen gefärbte Salze liefern können, auch ohne daß dabei chromophore Gruppen entstehen, eine Erscheinung, die er als Halochromie bezeichnet. Triphenylcarbinol z. B., sowie Substitutionsprodukte desselben lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber bis tiefroter Farbe.

Mit Bezug auf diese Erscheinung weist v. Baeyer darauf hin, daß das Benzol in alkoholischer Lösung im ultravioletten Teil selektives Absorptionsvermögen besitzt, welches sich durch sechs verschiedene Banden im

[1] Ber. **37,** 600 (1904).
[2] Ber. **35,** 1190, 3014 (1902); **38,** 1156 ff. (1905).

Spektrum äußert. Im Triphenylmethan ist diese Absorption noch viel stärker und dicht bis an die Grenze des sichtbaren Teils des Spektrums gerückt. In der gelben Lösung des Triphenylcarbinols in Schwefelsäure nimmt Baeyer ein Triphenylmethylsulfat an, in dem das Triphenylmethylradikal ähnlich wie ein Metallatom fungiert und durch eine besondere Valenz an den Schwefelsäurerest gebunden ist. Diese Valenz, Carboniumvalenz genannt und durch einen Zickzackstrich angedeutet: $(C_6H_5)_3C \sim\sim OSO_2OH$, kann elektrolytisch dissociiert werden und in diesem Zustande erscheint die Lösung, die dann das Triphenylmethyl als Ion enthält, gelb gefärbt. «In der Sprache Witts», sagt Baeyer[1], «heißt dies, daß in dieser gelben Lösung .... das Triphenylmethyl das Chromophor und die Sulfatgruppe das Auxochrom ist.»

Diese Anschauung Baeyers über das Wesen der Halochromie wird von vielen geteilt; während andere Chemiker, insbesondere Kehrmann[2] sowie Gomberg[3], annehmen, daß die Farbenerscheinungen bei der Salzbildung des Triphenylcarbinols und ähnlicher Verbindungen auf der Bildung chinoider Körper, der sogenannten Chinocarboniumsalze beruhen, indem zum Beispiel das an sich und in den meisten Lösungsmitteln farblose Triphenylchlormethan in flüssigem Schwefeldioxyd, von dem es mit gelber Farbe gelöst wird, in der chinoiden Form

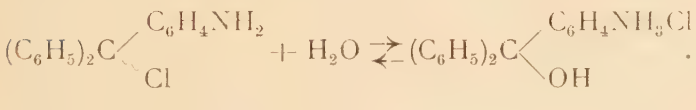
vorläge.

[1] Zeitschrift für angew. Chemie **19,** 1287 (1906).

[2] Vgl. z. B. Ber. **40,** 2755 (1907) und Ann. der Chem. **372,** 287 (1910).

[3] Ber. **40,** 1847 ff. (1907).

Das p-Aminotriphenylcarbinol ist gleich seinen Isomeren farblos [1]. Von seinem salzsauren Salze sollte man dasselbe erwarten. Tatsächlich aber ist es nach den bisherigen Angaben orange bis rot gefärbt. Baeyer [2] sagt hierüber: « Das salzsaure Salz .... ist orange gefärbt, weil ihm das orange gefärbte Carbinolsalz beigemengt ist, das seine Färbung dem Umstande verdankt, daß die stark positive Aminogruppe die vierte Valenz des Methylkohlenstoffes in eine Carboniumvalenz verwandelt. Andererseits wird das rote Carbinolchlorid durch Wasser in dieses selbe Gemenge übergeführt. Es liegt hier also ein umkehrbarer Prozeß vor:



rot gefärbt farblos ».

Demnach führt Baeyer die Färbung des salzsauren Salzes auf die Beimengung an Aminotriphenylchlormethan zurück, das Halochromie aufweist. Bei einer anderen Gelegenheit erklärt Baeyer [3]: « Es gibt in der Triphenylcarbinolreihe zwei verschiedene Ursachen der Färbung, die Halochromie und die chinoide Umlagerung. »

Warum er in diesem Falle eine chinoide Beimengung als Ursache der Färbung nicht in Betracht gezogen hat, ist nicht ersichtlich. Man könnte doch auch geneigt sein, die erwähnte, nicht intensive Rotfärbung des salz-

[1] Vgl. Baeyer, Ann. der Chem. **354**, 161 (1907).
[2] Ber. **38**, 1159 (1905).
[3] Ber. **40**, 3087 (1907).

sauren Salzes auf eine Beimischung von salzsaurem Fuchsonimin,

zurückzuführen, das intensiv orangerot gefärbt ist [1], was ja mit seiner chinoiden Konstitution in Einklang steht. War die Färbung des salzsauren Carbinols durch Beimengungen bedingt, so könnte man hoffen, sie durch mehrfache Reinigung des letzteren zu entfernen. Zu diesem Zwecke habe ich die Salze des Aminocarbinols aufs neue dargestellt und sie nach Möglichkeit gereinigt.

Um reines salzsaures p-Aminotriphenylcarbinol darzustellen, wurde die ganz reine Base mit kalter, höchst verdünnter Salzsäure verrieben, wobei sie klar in Lösung ging; diese wurde mit einer geringen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt, worauf das salzsaure Carbinol in sehr wenig gelblich gefärbten, feinen, mikroskopischen Nädelchen auskrystallisierte. Unter dem Mikroskop erscheinen sie fast farblos. Noch weniger gefärbt, kann man das salzsaure Salz erhalten, wenn man statt konzentrierter Salzsäure zu der sauren Lösung der Base gesättigte Kochsalzlösung in kleinen Anteilen vorsichtig zugibt. Die Analyse der lufttrockenen Substanz bestätigte, daß dieselbe kein Krystallwasser enthält, wie auch Baeyer und Villiger [2] (in Gegensatz zu Baeyer und Löhr [3]) gefunden haben.

0,1754 g Substanz gaben
0,4722 g Kohlendioxyd
0,0922 g Wasser.

[1] Baeyer und Villiger, Ber. **37,** 598, 601 (1904).
[2] Ber. **37,** 600 (1904).
[3] Ber. **23,** 1621 (1890).

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{18}ONCl$:
73,42 % C	73,31 % C
5,84 % H	5,78 % H

Schwefelsaures p-Aminotriphenylcarbinol,

$$\left[(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \right]_2 H_2SO_4 \quad .$$

Das Sulfat wurde aus der schwefelsauren Lösung dargestellt, die nach der Kohlenoxydabspaltung aus der p-Amino-triphenylessigsäure hinterblieb. (S. 45.) Sie wurde in wenig Wasser gegossen. Beim Erkalten schieden sich ziemlich intensiv rötlich gefärbte Nädelchen des Sulfates aus. Um sie zu reinigen und womöglich farblos zu bekommen, wurden sie in ziemlich stark verdünnter Schwefelsäure unter Anwärmen gelöst und zwar in einer so großen Menge derselben, daß das schwefelsaure Carbinol auch in der Kälte in Lösung blieb. Zu dieser wurde nun kalt gesättigte Natriumsulfatlösung hinzugegeben, wonach sich das Sulfat in mikroskopischen, feinen, gelblichen Nädelchen ausschied, die, nachdem diese Reinigung wiederholt worden war, nahezu farblos oder ganz schwach gelblich erschienen. Das Salz wurde an der Luft bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Es verlor hierauf im Vakuum über Schwefelsäure nichts mehr an Gewicht und erlitt selbst bei vierstündigem Erhitzen auf 105° eine nur so geringe Gewichtsabnahme, daß es als krystallwasserfrei betrachtet werden muß.

I. 0,1900 g Substanz gaben
0,0692 g Bariumsulfat.

II. 0,2055 g Substanz gaben
8,0 ccm feuchten Stickstoff bei
20° und 710 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{38}H_{36}N_2S_2O_6$:
H_2SO_4 15,32 %	15,13 %
N 4,22 %	4,41 %

Bei etwa 120–125° spaltet das Sulfat allerdings Wasser ab, jedoch unter teilweiser Zersetzung. Es löst sich dann nicht mehr klar in konzentrierter Schwefelsäure auf und, was bemerkenswert ist, mit grüner Farbe. (Vergl. S. 58.)

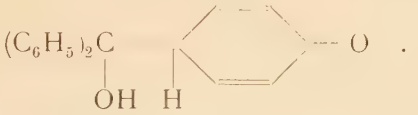
Baeyer und Löhr [1] haben gleichfalls ein Sulfat des p-Aminotriphenylcarbinols beschrieben; sie erhielten es nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter, heißer Schwefelsäure in roten, schön ausgebildeten Tafeln, die bei 100° ein Molekül Wasser verloren und sich gegen 120° unter teilweiser Zersetzung schwärzten.

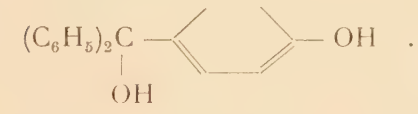
Daß das Präparat von Baeyer und Löhr im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Krystallwasser enthält, ist nicht auffallend, da es unter anderen Bedingungen krystallisiert wurde. Die Rotfärbung könnte sehr wohl von einer teilweisen Anhydrisierung durch die heiße verdünnte Schwefelsäure herrühren.

Die beiden von mir erhaltenen Salze sind, wenn auch nicht schneeweiß, doch so wenig gefärbt, daß es schwer ist zu sagen, ob diese Färbung noch von ganz geringen Verunreinigungen (durch Aminocarbinolchlorid im Sinne Baeyers, oder Fuchsonimoniumchlorid) herrührt, oder ob die schwach gelbliche Färbung als eine

[1] Ber. **23,** 1621 (1890).

den Salzen eigentümliche (Idiochromie [1]) zu betrachten ist. Eine solche wäre nämlich denkbar, wenn man sich daran erinnert, daß das p-Oxytriphenylcarbinol sowie einige Derivate desselben [2] in zwei Formen vorkommen, die leicht in einander übergeführt werden können, und von denen die eine (I) ein schwach gelbliches Pulver vorstellt, während die andere (II) in ganz reinem Zustande absolut farblos ist. Bistrzycki und Herbst betrachten die beiden Formen als im Sinne der folgenden Schemata konstituiert:

I. 

II. 

Bei der großen Ähnlichkeit, welche, wie Baeyer neuerdings hervorgehoben hat [3], zwischen den Amino- und den Oxyderivaten des Triphenylcarbinols besteht, könnten die Verhältnisse bei dem Aminotriphenylcarbinol ähnlich liegen. Es würde dann nach Bistrzycki nicht auffallend erscheinen, wenn das salzsaure Salz selbst in ganz reinem Zustande schwach gelblich gefärbt wäre, indem ihm die chinoide Formel

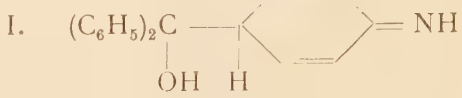
zukäme.

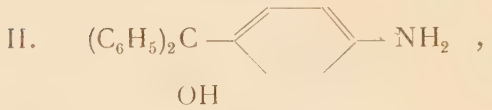
[1] Vgl. Baeyer, Ber. **38,** 1160 (1905).

[2] Bistrzycki und Herbst, Ber. **36,** 3566 ff. (1903); vgl. Tarczyński, Inaug.-Diss. Freiburg (Schweiz) 1904, S. 36.

[3] Ber. **38,** 581 (1905).

Es wäre ferner auch sehr wohl denkbar, daß das p-Aminotriphenylcarbinol selbst in zwei Modifikationen existieren könnte:





und es erscheint durchaus erwünscht und von hohem Interesse, Versuche zu ihrer Isolierung zu unternehmen. Mangel an Material hat sie bisher verhindert; doch sind sie im hiesigen Laboratorium für später in Aussicht genommen.

Dimeres Fuchsonimin,

Das p-Aminotriphenylcarbinol haben bereits Baeyer und Villiger[1] zu anhydrisieren versucht. Das erwartete Fuchsonimin,

erhielten sie dabei nicht, sondern ein Dimeres des letzteren. Zur Wasserabspaltung erhitzten sie entweder

[1] Ber. **36,** 2795 (1903); **37,** 603 (1904).

das Aminocarbinol selbst oder dessen Krystallpyridin-Verbindung.

Um das so überaus interessante dimere Fuchsonimin kennen zu lernen, habe ich auch das von mir erhaltene reine Aminocarbinol anhydrisiert:

Eine gewogene Menge desselben wurde in einem Glycerinbade im Wasserstoffstrome erhitzt und zwar in der Art, daß das entweichende Wasser in einem vorgelegten Calciumchloridrohr aufgefangen werden konnte.

Bei 118–119° (Badtemperatur) schmolz die Masse mit hellbraungelber Farbe. Bei etwa 125° entwickelte sich Wasserdampf und das Produkt blähte sich schaumig auf. Nun wurde die Temperatur eine Stunde lang auf 140°, dann ebensolang auf 160° gehalten.

I. 0,2642 g Substanz verloren
0,0160 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{17}ON - H_2O$:
6,05 % Wasser	6,54 % Wasser

II. 0,9450 g Substanz verloren
0,0608 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{19}H_{17}ON - H_2O$:
6,44 % Wasser	6,54 % Wasser

Das Gewicht des Calciumchloridrohres nahm um 0,0580 g zu.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{19}H_{17}ON - H_2O$:
6,14 % Wasser	6,54 % Wasser

Nach dem Erkalten stellte die Schmelze einen gelblich gefärbten Körper vor, der sich in Äther und Alkohol

so gut wie nicht auflöste, leicht aber in siedendem Benzol. Durch Zusatz von Ligroin zu der Benzollösung entstand ein weißer, flockiger Niederschlag. Die gepulverte Schmelze löst sich in konzentrierter Schwefelsäure. Die Farbe dieser Lösung ist bei Anwendung von wenig Substanz gelblichgrün. Auf Zusatz von wenig Wasser geht die Farbe in Braunorange über; verfährt man hierbei vorsichtig, so kann man zwei Schichten erhalten: eine obere rötlichbraunorange und eine untere grüne.

Baeyer und Villiger konnten das Produkt, nachdem sie es durch Darstellung eines Pikrats gereinigt hatten, aus Benzol in farblosen Blättchen oder Prismen krystallisiert gewinnen. Die mir bis jetzt zur Verfügung stehenden Mengen reichten zu dieser Reinigung nicht aus; daher wurde die fein gepulverte Schmelze direkt mit Bleichromat verbrannt, wobei sie den erwarteten Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt aufwies.

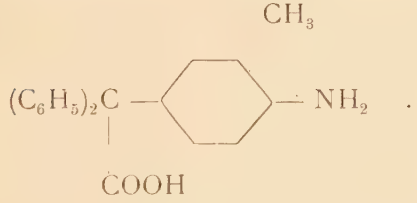
0,1790 g Substanz gaben
0,5824 g Kohlendioxyd und
0,0979 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{15}N$:
88,74 % C	88,72 % C
6,07 % H	5,82 % H

Bayer und Villiger geben an, daß ihr Anhydroprodukt aus heißem Pyridin als Krystallpyridinverbindung in farblosen, langen, flachen Nadeln krystallisierte, denen kleine Mengen rhombischer Tafeln beigemengt waren. Auch die von mir erhaltene Schmelze krystallisierte aus diesem Lösungsmittel; die farblosen Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch,

das vorwiegend aus Täfelchen neben wenig Nadeln bestand. Dieses Krystallgemisch zersetzte sich bei etwa 298°, das Produkt von Baeyer und Villiger «gegen 300° ». Diese Autoren sagen: «Versetzt man seine stark verdünnte benzolische Lösung mit Pikrinsäure, so bildet sich das hochrote, in Alkohol schwerlösliche hydroxylfreie Pikrat, woraus die Base dargestellt worden war, zurück. Mit wäßrigen Säuren dagegen erhält man die wenig gefärbten Ammoniumsalze des Triphenylcarbinols.» Die oben beschriebene Schmelze zeigte genau das gleiche Verhalten [1]. Löst man sie in konzentrierter Schwefelsäure und fügt nicht allzuviel Wasser hinzu, so krystallisiert das entsprechende schwefelsaure Aminocarbinol aus.

4-Amino-3-methyl-triphenylessigsäure,



Zur Sicherung der oben beschriebenen Resultate wurden die meisten der mit Anilin angestellten Versuche nunmehr mit o-Toluidin wiederholt.

2,5 g Diphenylchloressigsäure (1 Mol.) und 1,3 g frisch bereitetes salzsaures o-Toluidin (1 Mol.) werden auf 155° 160° erhitzt, wobei eine lebhafte Reaktion zu beobachten ist. Man läßt dieselbe 5–10 Minuten andauern, dann aber die Temperatur auf 130°–135°

[1] Hierzu wurde eine Lösung von Pikrinsäure in trockenem Benzol verwendet.

sinken. Nach einstündigem Erhitzen bei letzterer Temperatur läßt man erkalten und zerreibt das Produkt mit Wasser, wobei es zuerst ölig zerfließt, dann aber wieder fest und flockig wird. Ein Teil des Produktes geht dabei in Lösung (I), der Rest wird abfiltriert und mit schwach angesäuertem Wasser auf 60°–70° erwärmt, wobei er sich fast vollständig löst (II). Zweckmäßig hält man beide Lösungen, obschon sie die gleiche Substanz enthalten, getrennt. Jede von ihnen wird in der Weise verarbeitet, daß man sie mit Soda im Überschuß versetzt, wobei der zuerst ausfallende Niederschlag wieder in Lösung geht. Die klar filtrierte alkalische Lösung ergibt, mit Essigsäure angesäuert, die gewünschte Aminosäure, die aus Alkohol in mikroskopischen, farblosen, rhombischen Täfelchen krystallisiert. Die Säure aus der Lösung I ist reiner als die aus II; letztere muß wiederholt krystallisiert werden. Immerhin ist die Gewinnung des Toluidinproduktes leichter und ergiebiger als die des analogen Anilinkörpers. (S. 39.) Die reine Säure beginnt, schnell erhitzt, von 160° an sich bräunlich zu färben und schmilzt unscharf bei etwa 172°.

Die Verbindung ist in der Kochhitze ungemein schwer löslich in Benzol, ziemlich löslich in absulutem Alkohol oder Eisessig und zwar in letzterem mit gelblicher Färbung.

Die im Vakuum getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse und Kohlenoxydabspaltung folgende Zahlen:

I. 0,2000 g Substanz gaben
0,5806 g Kohlendioxyd und
0,1104 g Wasser.

II. 0,2302 g Substanz gaben
11,6 ccm feuchten Stickstoff bei
20° und 697 mm Barometerstand.

Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_{19}O_2N$:
I.	II.	
79,12 %	—	79,49 % C
6,13 %	—	5,99 % H
—	4,91	4,44 % N

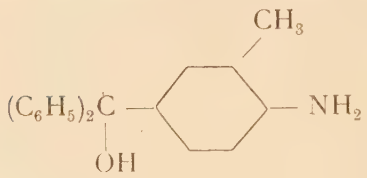
III. 0,2044 g Substanz gaben
16,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
14° und 706 mm Barometerstand.
Endtemperatur 60°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{19}O_2N - CO$:
8,71 % CO	8,83 % CO

In Analogie zur Konstitution des Anilinproduktes darf mit Sicherheit angenommen werden, daß auch in vorliegender Substanz die Aminogruppe die Parastellung einnimmt.

Die Aminosäure ist in verdünnter, kalter Natriumbicarbonatlösung beim Schütteln löslich, besser beim Anwärmen. Das Natriumsalz wie auch das salzsaure Salz lassen sich mit gesättigter Kochsalzlösung aussalzen. Das salzsaure Salz krystallisiert in farblosen, zu Büscheln vereinigten, mikroskopischen Nadeln.

4-Amino-3-methyl-triphenylcarbinol,



Die 4-Amino-3-methyl-triphenylessigsäure spaltet beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd quantitativ ab. Sie löst sich dabei mit gelblich-grüner Farbe, die allmählich in Dunkelbraun übergeht. Nach Beendigung der Kohlenoxydentwicklung wird die schwefelsaure Lösung in viel Wasser gegossen und mit starkem Ammoniakwasser neutralisiert. Das Carbinol fällt flockig aus und krystallisiert dann aus Alkohol + Wasser in farblosen, mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 123° und zwar viel leichter als das p-Amino-triphenylcarbinol. Zur Analyse wurde es im Vakuum getrocknet.

I. 0,1525 g Substanz gaben
0,4629 g Kohlendioxyd und
0,0912 g Wasser.

II. 0,1962 g Substanz gaben
8,8 ccm feuchten Stickstoff bei
17° und 692 mm Barometerstand.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{19}ON$:
I.	II.	
82,78 % C	—	83,05 % C
6,64 %	—	6,22 % H
—	4,89	4,84 % N

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in kochendem Ligroin, krystallisiert aber daraus beim Erkalten in farblosen, mikroskopischen, warzenförmigen Kryställchen. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist nicht wesentlich verschieden von der des Anilinkörpers (vergl. S. 42). In Eisessig löst sich das Carbinol mit orangegelber Farbe, die beim Erhitzen rötlich wird.

Salzsaures 4-Amino-3-methyl-triphenylcarbinol,

$$(C_6H_5)_2C(OH) - C_6H_3(CH_3)NH_2 . HCl \quad .$$

Das Aminocarbinol wird mit sehr verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei es klar in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz in Blättchen aus, die fast farblos sind, wenn das Carbinol rein war. In trockenem Zustande stellt es so gut wie farblose, silberglänzende, mikroskopische Täfelchen vor; beim Befeuchten mit verdünnter Salzsäure geben sie eine gelbliche Lösung. Die an der Luft getrocknete Substanz lieferte folgenden Chlorgehalt:

0,2132 g Substanz gaben
0,0913 g Silberchlorid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{20}ONCl$:
10,58 % Cl	10,90 % Cl

Es ist viel leichter, dieses Salz fast farblos zu erhalten, als den analogen Anilinabkömmling.

Schwefelsaures 4-Amino-3-methyl-triphenylcarbinol,

$$\left[\begin{array}{c} (C_6H_5)_2C - C_6H_3(CH_3)NH_2 \\ | \\ OH \end{array}\right]_2 H_2SO_4 \quad .$$

Wird die schwefelsaure Lösung, die nach der Kohlenoxydabspaltung aus der 4-Amino-3-methyl-triphenylessigsäure hinterbleibt (S. 62), in wenig Wasser gegossen, so scheiden sich beim Erkalten schöne, rötlich oder braunorange gefärbte Krystalle des schwefelsauren Carbinols aus. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heißer, verdünnter Schwefelsäure kann man es in glänzenden, hellorange gefärbten, flachen Nädelchen erhalten, die, mikroskopisch betrachtet, als langgestreckte, rechteckige Täfelchen erscheinen. Noch heller, nur mit einem gelblichen Hauch, gewinnt man es und zwar in Form mikroskopischer, feiner, zu Büscheln vereinigter Nädelchen, wenn man das vorgereinigte Sulfat in mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser unter geringem Anwärmen löst und allmählich kaltgesättigte Natriumsulfatlösung zusetzt. Das lufttrockene, schwach gefärbte Sulfat spaltet, wenn es 3 Stunden lang auf 110° (bis zum konstanten Gewicht) erhitzt wird, die bimolekulare Menge Wasser ab.

0,3586 g Substanz verloren
0,0186 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{40}H_{70}N_2SO_6 - 2\,H_2O$:
5,18 % Wasser	5,32 % Wasser.

Der Rückstand erscheint so tief braunorange, daß man diese Färbung wohl auf eine Anhydrisierung zu-

rückführen darf. Eine teilweise Anhydrisierung unter Rotfärbung tritt schon beim Erwärmen auf 95° ein; ja selbst beim Verweilen über Schwefelsäure im Vakuum färbt sich das Salz rot.

Die Analyse einer im Vakuum über Calciumchlorid getrockneten Probe lieferte folgende Zahlen:

0,2076 g Substanz gaben
0,0699 g Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{40}H_{38}O_2N_2 . H_2SO_4$:
14,16 % H_2SO_4	14,49 % H_2SO_4

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird auch das oben beschriebene Carbinol aus o-Toluidin beim Erhitzen ein dimeres Methylfuchsonimin ergeben.

Entsprechende Versuche sind geplant.

4.4'-Dimethyldiphenyl-anilidoessigsäure (Di-p-tolyl-n-phenylglycocoll),

$$(H_3C . C_6H_4)_2C(COOH) — NHC_6H_5 .$$

Die Ditolylchloressigsäure kondensiert sich mit Anilin, wenn ein der folgenden Gleichung entsprechendes Gemisch beider auf 80° erhitzt wird:

$$(C_7H_7)_2C(COOH)Cl + 2\,C_6H_5NH_2 =$$

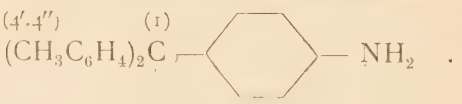
$$(C_7H_7)_2C(COOH).NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2 . HCl .$$

Die entstehende Anilidosäure kann von dem salzsauren Anilin durch Behandeln mit heißem Benzol getrennt werden. Noch leichter und mit besserer Ausbeute kondensiert sich aber schon die Tolilsäure selbst (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.), wenn beide Substanzen in Benzollösung einige Minuten lang gekocht werden. Zur Verwendung gelangen: 2,3 g Tolilsäure, 1,8 g Anilin, 20 ccm Benzol. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert die Anilidosäure in fast quantitativer Ausbeute und fast rein aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt sie bei 117°. Sie ist in kochendem Benzol sehr leicht, in Ligroin dagegen sehr schwer löslich. Von Ammoniak oder verdünnter Sodalösung wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit braunoranger Farbe. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0,2030 g Substanz gaben
7,8 ccm feuchten Stickstoff bei
17° und 705 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{21}O_2N$:
4,27 % N	4,23 % N

4-Amino-4′.4″-dimethyl-triphenylessigsäure,



$(4'.4'')\quad\quad(1)$
$(CH_3C_6H_4)_2C$ — C_6H_4 — NH_2 .
COOH

2,6 g Ditolylchloressigsäure (1 Mol.) werden mit 1,2 g salzsaurem Anilin (1 Mol.) im Glycerinbade auf etwa 150° erhitzt, wobei eine lebhafte Reaktion ein-

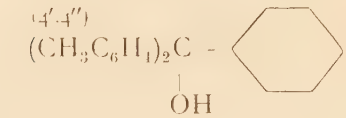
tritt. Man läßt diese 5–10 Minuten lang vor sich gehen, erniedrigt dann aber die Temperatur des Bades auf 130°. Nach einstündigem Erhitzen läßt man erkalten und zerreibt das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser, wobei es anfänglich eine ölige Beschaffenheit annimmt, dann aber fest und flockig wird. Ein Teil des Produktes geht dabei als Hydrochlorid der Aminosäure in Lösung (I). Der Rest, im wesentlichen aus der Aminosäure selbst bestehend, wird abfiltriert in Sodalösung, gelöst und mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigt. Der ausfallende Niederschlag ist in der überschüssigen Salzsäure wieder merklich löslich. Man filtriert ab, vereinigt das Filtrat mit I, behandelt den ungelösten Anteil von neuem mit Soda und fällt abermals mit verdünnter Salzsäure aus. Diese Operationen werden solange wiederholt, als bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure noch etwas aufgenommen wird. Die salzsauren Filtrate werden vereinigt, mit Sodalösung schwach übersättigt, wobei die zunächst ausfallende Aminosäure wieder in Lösung gehen muß, und nun mit Essigsäure versetzt. Die sich jetzt bisweilen schon krystallinisch ausscheidende Aminosäure wird beim Krystallisieren aus Alkohol + Wasser in farblosen Blättchen oder wetzsteinförmigen Täfelchen erhalten. Sie beginnen (nach vorhergehender geringer Braunfärbung) sich bei etwa 190° unter Gasentwicklung zu zersetzen, bei 194° tritt vollständige Zersetzung ein. Die Verbindung ist in der Hitze ziemlich löslich in Alkohol, schwer dagegen in Benzol. Die im Vakuum getrocknete Substanz ergab folgenden Stickstoffgehalt:

0,2454 g Substanz lieferten
10,0 ccm feuchten Stickstoff bei
19° und 703 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{21}O_2N$:
4,34 % N	4,23 % N

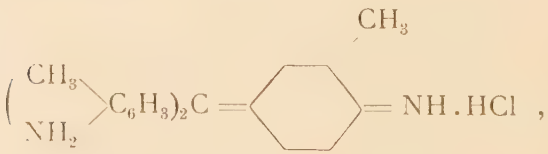
In dieser Aminosäure sind sowohl die sauren wie die basischen Eigenschaften gut entwickelt. Sie liefert ein salzsaures Salz, das aus heißer, verdünnter Salzsäure in dünnen, flachen Prismen krystallisiert. Ihr Natriumsalz läßt sich aus verdünnter alkalischer Lösung durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung aussalzen.

4-Amino-4.'4''-dimethyl-triphenylcarbinol,



Wird die Entcarbonylierung der vorher beschriebenen Aminosäure bei 50°-60° durchgeführt, die hinterbleibende schwefelsaure Lösung in viel Wasser gegossen und mit Ammoniak neutralisiert, so fällt das erwartete Aminocarbinol in weißen Flocken aus, die sich aber an der Luft allmählich röten.

Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich; von Ligroin wird es schwer, von Wasser noch weniger aufgenommen. Leider gelang es nicht, diesen Körper krystallinisch zu erhalten, was daran erinnert, daß auch Neufuchsin,



bisher nicht krystallinisch gewonnen werden konnte, während bekanntlich das zwei Methyle weniger enthaltende Fuchsin selbst prachtvoll krystallisieren kann. Zur Reinigung wurde das Aminocarbinol in sein Sulfat (S. 70) übergeführt, das mehrmals umkrystallisiert und dann mit Ammoniak zerlegt wurde. Die ausfallende Basis wurde zur Analyse im Vakuum getrocknet und besaß dann annähernd den erwarteten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt:

0,1858 g Substanz gaben
0,5634 g Kohlendioxyd und
0,1251 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{21}ON$:
82,70 % C	83,17 % C
7,48 % H	6,93 % H

Die Verbindung sintert bei 65° zusammen, wobei anscheinend bereits Wasser abgespalten wird; sie ist erst um 75° vollständig geschmolzen. Bei der erwähnten unbefriedigenden Beschaffenheit des Körpers erscheinen letztere Angaben wenig zuverlässig.

Salzsaures Salz,

$(C_7H_7)_2C(OH).C_6H_4NH_2.HCl$.

Zur Gewinnung des salzsauren Salzes wurde die Base in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes war dazu Erhitzen bis zum Kochen erforderlich. Beim Erkalten krystallisiert das Hydrochlorid in mikroskopischen, meist gut ausgebildeten, vierseitigen Prismen, deren Abscheidung durch Zusatz

von kaltgesättigter Kochsalzlösung befördert werden kann. Wider Erwarten sind sie auch nach wiederholtem Umkrystallisieren ziemlich stark orangerot gefärbt. Vermutlich ist bei der hohen Temperatur des Umkrystallisierens eine partielle Anhydrisierung zu dem entsprechenden Iminosalz eingetreten. Die an der Luft getrocknete Substanz besaß den erwarteten Chlorgehalt.

I. 0,2354 g Substanz gaben
0,6442 g Kohlendioxyd und
0,1358 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{22}ONCl$:
74,04 % C	74,33 % C
6,41 % H	6,48 % H

II. 0,1574 g Substanz gaben
0,0657 g Silberchlorid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{22}ONCl$:
10,32 %	10,44 % Cl

Schwefelsaures Salz,

$$\left[(C_7H_7)_2C(OH) - C_6H_4 . NH_2 \right]_2 H_2SO_4 .$$

Die schwefelsaure Lösung, die nach der Kohlenoxydabspaltung aus der 4-Amino-4.′4″-dimethyl-triphenylessigsäure hinterblieb (S. 68), wurde in nicht zu viel Wasser gegossen (Vergl. S. 71). Beim Erkalten krystallisierte das schwefelsaure Aminocarbinol aus, das nach

mehrmaligem Umkrystallisieren aus warmer, verdünnter Schwefelsäure nur wenig orange gefärbt war. Das Sulfat löst sich in kochend heißem, angesäuertem Wasser mit dunkler Orangefarbe, fällt aber auf Zusatz von konzentrierter Natriumsulfatlösung hellorange gefärbt aus. Unter dem Mikroskop erscheinen die einzelnen Krystalle fast oder sogar völlig farblos. Zur Analyse wurde eine aus verdünnter Schwefelsäure krystallisierte Probe verwendet und zwar in lufttrockenem Zustande. Es zeigte sich, daß sie kein Krystallwasser enthielt.

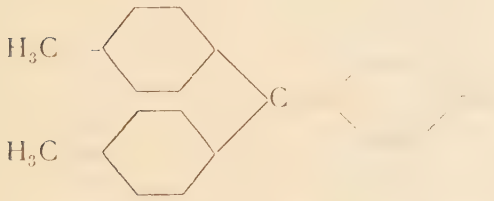
I. 0,2028 g Substanz gaben
0,5289 g Kohlendioxyd und
0,1180 g Wasser.

II. 0,1622 g Substanz gaben
0,0358 g Bariumsulfat.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{42}H_{44}N_2SO_6$:
C	71,13 %	—	71,59 %
H	6,45 %	—	6,25 %
H_2SO_4	—	14,18 %	13,92 %

Die Formel $C_{42}H_{44}N_2SO_4 + H_2O$ würde 69,95 % C und 6,37 % H verlangen.

4′.4″-Dimethyl-fuchsonimin-sulfat,



Aus derselben schwefelsauren Lösung, die das Aminocarbinolsulfat ergibt (S. 70), kann man auch ein anderes

Salz erhalten, wenn man sie in nur sehr wenig Wasser gießt und dabei die Temperatur auf 105° 110° steigen läßt. Beim Erkalten scheiden sich dann mikroskopische, rote, flache Prismen ab. Mit bloßem Auge betrachtet, präsentieren sie sich als kantharidenglänzende, tiefrote, schimmernde Masse, zerrieben als braunoranges Pulver. Mit kaltem Wasser verrieben, löst sich dieses Salz nur schwer und zwar mit Orangefarbe, in verdünnter Schwefelsäure auch schwer, dagegen leicht in Eisessig. Denselben Körper kann man auch aus dem eben beschriebenen schwefelsauren Carbinol darstellen, indem man dieses mit 75 %-iger Essigsäure einige Minuten lang kocht und sodann verdünnte Schwefelsäure hinzufügt. Bei längerem Stehen (über Nacht oder länger) krystallisieren dann relativ dicke, kantharidenglänzende Prismen aus, die unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht tiefrot mit einem Stich ins Braunorange erscheinen. Das lufttrockene Salz kann ohne Veränderung auf 220° erhitzt werden (spaltet kein Wasser ab).

Zu den folgenden Analysen wurde es bei 100° getrocknet.

I. 0,1629 g Substanz gaben
0,3922 g Kohlendioxyd und
0,0840 g Wasser.

II. 0,2186 g Substanz gaben
0,1320 g Bariumsulfat.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{21}H_{21}O_4NS$:
	I.	II.	
C	65,80 %	—	65,80 %
H	5,74 %	—	5,49 %
H_2SO_4	—	25,72 %	25,58 %

Zusammenfassung.

Die wesentlichsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind .

I. Die aus Benzilsäure, oder aus p-Tolilsäure mit Phosphoroxychlorid leicht darstellbare Diarylchloressigsäuren kondensieren sich leicht mit primären aromatischen Aminen und zwar mit den freien Basen, wie bereits Schmitz gezeigt hat, unter Bildung von Anilidosäuren, dagegen mit den salzsauren Salzen der genannten Amine unter Entstehung von p-Aminotriphenylessigsäuren. Eine Anilidosäure entsteht auch direkt aus Tolilsäure und Anilin. Mit Dimethylanilin, also einem gemischten aromatischen tertiären Amin, bilden sich bei der Einwirkung der genannten Diarylessigsäuren die entsprechenden p-Dimethylamino-triarylessigsäuren.

II. Die Amino- oder Dimethylaminotriphenylessigsäuren spalten gleich der p-Oxytriphenylessigsäure quantitativ Kohlenoxyd ab, wenn sie in konzentrierter Schwefelsäure gelöst werden. Dabei entstehen die erwarteten Amino-, beziehungsweise Dimethylaminocarbinole.

III. Die Aminocarbinole bilden mit Salzsäure oder Schwefelsäure Salze, die, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt und ohne, oder unter nur geringer Erwärmung umkrystallisiert wurden, nur schwach gelblich gefärbt oder nahezu farblos sind, während sie

bisher als orangerot oder rot beschrieben wurden. Diese Rotfärbung dürfte auf eine Beimischung der entsprechenden Anhydrosalze, das heißt, der salzsauren oder schwefelsauren Fuchsonimine zurückzuführen sein. Werden nämlich die normalen Aminocarbinolsalze, für sich oder in den entsprechenden Säuren gelöst, erhitzt, so färben sie sich rot. In einem Falle wurde das entsprechende Fuchsonimin-Salz gefaßt und rein dargestellt.

Die eingehende Untersuchung der Kondensationen von Diarylchloressigsäuren mit aromatischen Aminen ist hiermit natürlich noch nicht abgeschlossen; sie wird vielmehr voraussichtlich eines ähnlichen Aufwandes von Arbeit bedürfen, wie das Studium der Kondensation von Diarylglykolsäuren (Benzilsäure, Tolilsäure) mit Phenolen, und ihre Weiterführung nach verschiedenen Richtungen ist im hiesigen Laboratorium in Aussicht genommen.

Lebenslauf.

Ich Tadeusz Dunin Mieczyński wurde am 17. August 1888 zu Przeciszewo (Russisch-Polen) als Sohn des Gutsbesitzers Franciszek Dunin Mieczyński und seiner Ehefrau Kazimiera, geb. Starczeska, geboren. Ich gehöre der römisch-katholischen Konfession an. Vom Jahre 1897 bis 1903 besuchte ich das klassische Gymnasium im Płock, dann trat ich in die Handelsschule von Eduard Ronthaler in Warschau ein, wo ich im Jahre 1907 das Maturitätsdiplom erhielt. Im November 1907 bezog ich die Universität Freiburg (Schweiz), um Naturwissenschaften, vorwiegend Chemie, zu studieren. Hier wurde ich im April 1911 zum Assistenten am physikalischen Institut ernannt.

Am 21. Juli des gleichen Jahres bestand ich das mündliche Doktorexamen.

Ich besuchte die Vorlesungen folgender Herren Professoren: Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, Dhéré, v. Estreicher, Gockel, Glücksmann, Gyr, v. Kowalski.

Allen meinen hoch verehrten Lehrern spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.